MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI
UNIVERSITATEA BABEȘ–BOLYAI CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Prof. dr. GHEORGHE MARCU

CHIMIA METALELOR

187575
B.C.U. - IASI

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ – BUCUREȘTI

PREFAȚĂ

Introducerea rapidă a progresului științei și tehnicii în economia și viața socială a României, are astăzi un rol hotărîtor pentru dezvoltarea multilaterală a națiunii în condițiile creșterii necontenite a independenței noastre tehnologice, a reducerii și înlocuirii importurilor de inteligență, tehnologie, utilaje și materiale, a sporirii exporturilor în aceste sectoare, precum și a afirmării puternice și eficiente a creativității științifice și tehnice proprii.

Viața demonstrează, că pretutindeni unde se produc și se consumă bunuri materiale, unde se transportă bunuri sau persoane, *chimia* este prezentă cu infinitele sale posibilități de a acționa asupra micro și macrostructurii materiei și asupra proceselor structurale ale ei, ducind la obținerea de noi produse prețioase și utile.

Față de saltul cantitativ și calitativ al dezvoltării explosive a forțelor de producție în toate domeniile de activitate economică, chimia modernă este unul dintre factorii cei mai dinamici ai creșterii producției materiale și progresului tehnic, contribuind în mod substanțial la ridicarea nivelului de trai al civilizației umane.

Revoluția științifică și tehnică din ultimele decenii, a dat un nou impuls dezvoltării industriei chimice pe plan mondial, situînd-o pe un plan prioritar, înregistrînd comparativ cu celelalte ramuri industriale, cel mai ridicat indice de creștere, care a depășit pe cel al industriei în ansamblu. Aceasta se datorește faptului, că *industria chimică este chemată să aducă o contribuție deosebit de valoroasă la realizarea producției de bunuri materiale pentru care resursele naturale au devenit insuficiente și la grăbirea progresului tehnic în toate domeniile economiei.*

În opoziție cu *chimia clasică*, ale cărei preocupări în principal erau orientate spre *cunoașterea egilor de combinare a substanțelor și de lămurire a compoziției lor, chimia modernă* are misiunea de a *adînci cunoștințele în domeniul constituției substanțelor și a sintetiza noi compuși, care să răspundă exigențelor sporite ale tehnicii moderne.*

În acest context, *importanța chimiei anorganice a metalelor*, a celor peste 82 de elemente din sistemul periodic, se impune de la sine. Pe drept cuvînt, se poate afirma, *că dezvoltarea producției și a tehnicii moderne în cele mai variate domenii de activitate* de la energia nucleară a agricultură, de la medicină și biologie la minerit, construcții de mașini, electrotehnică și altele, *nu poate fi concepută fără prezența metalelor și a chimiei lor*. Aceasta reclamă o mai bună cunoaștere a proprietăților metalelor și a combinațiilor lor, mai ales a elementelor rare, a compușilor de înaltă puritate, a aliajelor, compușilor coordinativi și metalorganici.

Preocupați de necesitatea modernizării și perfecționării programelor de predare a unor cunoștințe de tehnologie mai profunde și de realizarea unei integrări mai organice a învățămintului cu cercetarea și producția, *s-a încercat un mod de tratare al chimiei metalelor, puțin diferit de cel clasic, comparativ și în cadrul unor capitole de sinteză, mai ales pe clase de combinații, care să îndeplinească atît rolul formativ de familiarizare cu problemele fundamentale de bază ale chimiei metalelor cît și un rol informativ al dezvoltării recente în acest domeniu de specialitate.*

Tratînd ceea ce este general și comun chimiei metalelor și ținînd cont permanent de diversitatea ce există de la element la element, de la substanță la substanță, s-a avut în vedere ca lucrarea să nu fie lipsită de bogăția particularului.

Totodată s-au dezvoltat și unele considerații de cristalografie, de chimie a combinațiilor complexe și de compuși metalorganici, punîndu-se un accent deosebit pe tratarea și din punct de vedere tehnologic. În acest fel, se discută probleme de bază, de la tehnologia preparării minereurilor, a metalelor, pînă la tehnologia obţinerii celor mai importanţi compuşi anorganici, subliniindu-se procedeele care prezintă interes pentru industria şi economia naţională, cu exemple de utilizare.

În prima parte a cărţii, se tratează despre locul metalelor în sistemul periodic, starea metalică, structura cristalină a metalelor şi compuşilor lor, minereuri şi prepararea lor, metode de obţinere şi purificare a metalelor, proprietăţi fizice şi chimice, aliaje şi natura legăturilor chimice.

În partea a doua se descriu principalele clase de combinaţii ale metalelor cu hidrogenul şi elementele nemetalice, sărurile unor oxiacizi minerali, combinaţiile complexe şi compuşi metal-organici.

În ultima parte, se face o sinteză a elementelor metalice, în funcţie de electronul distinctiv, insistîndu-se asupra principalelor procedee tehnologice de extracţie a metalelor neferoase şi însoţitorii lor, metalele rare şi foarte disperse.

Cartea se adresează în primul rînd studenţilor de la facultăţile de tehnologie chimică, secţiile de chimie, chimie şi fizică, fizică-chimie şi tehnologie chimică anorganică, putînd fi utilizată şi de absolvenţii mai vechi pentru reîmprospătarea şi completarea cunoştinţelor.

Cu convingerea că lucrarea constituie o modestă încercare de tratare într-o formă mai accesibilă a chimiei metalelor, susceptibilă de completări şi îmbunătăţiri la ediţiile viitoare, autorul va fi recunoscător tuturor cititorilor care vor binevoi a-i comunica sugestiile şi observaţiile asupra cuprinsului şi modului de prezentare a întregului material.

AUTORUL

CUPRINS

Prefaţă III
Principalele simboluri utilizate IX
Prescurtări XII

1. LOCUL METALELOR ÎN SISTEMUL PERIODIC ŞI STAREA METALICĂ 1
- 1.1. Locul metalelor în sistemul periodic 1
- 1.2. Structura învelişului de electroni al atomilor 1
- 1.3. Clasificarea metalelor după configuraţia electronică 14
- 1.4. Starea metalică 17
- 1.5. Stările de oxidare 20

2. STRUCTURA CRISTALINĂ A METALELOR ŞI COMPUŞILOR LOR 22
- 2.1. Generalităţi 22
- 2.2. Legile cristalografiei morfologice 22
- 2.3. Elemente de simetrie morfologică a cristalelor 23
- 2.4. Clase de simetrie 24
- 2.5. Reţele cristaline 24
- 2.6. Tipuri de reţele cristaline 29
- 2.7. Descrierea principalelor tipuri de reţele ale metalelor şi compuşilor lor 34
- 2.8. Izomorfism şi polimorfism 50
- 2.9. Structura policristalină a metalelor 53
- 2.10. Tratamente termice şi mecanice ale metalelor 53
- 2.11. Monocristale 54

3. MINEREURI ŞI PREPARAREA LOR 55
- 3.1. Structura globului terestru 55
- 3.2. Compoziţia scoarţei terestre 55
- 3.3. Roci şi tipuri de roci 56
- 3.4. Minerale şi minereuri 57
- 3.5. Clasificarea minereurilor după compoziţia chimică 58
- 3.6. Prepararea minereurilor 66

4. METODE DE OBŢINERE A METALELOR 86
- 4.1. Generalităţi 86
- 4.2. Metode de reducere 86
- 4.3. Disocierea termică a combinaţiilor 100
- 4.4. Metode electrolitice 102
- 4.5. Purificarea metalelor 108

5. PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI CHIMICE ALE METALELOR 118
5.1. Proprietăţi caracteristice metalelor 118
5.2. Proprietăţi mecanice 119
5.3. Proprietăţi fizice 121
5.4. Proprietăţi magnetice 133
5.5. Proprietatea metalelor de a forma aliaje 145
5.6. Caracterul electropozitiv al metalelor 153
5.7. Proprietăţi electrochimice 155
5.8. Coroziunea metalelor 162
5.9. Pasivitatea metalelor 163
5.10. Metode de protecţie a metalelor împotriva coroziunii 164

6. NATURA LEGĂTURILOR CHIMICE 170
6.1. Legătura ionică 170
6.2. Legătura covalentă 171
6.3. Legătura de hidrogen 184
6.4. Legături prin forţe van der Waals 185

7. COMBINAŢIILE METALELOR CU HIDROGENUL ŞI ELEMENTELE NEMETALICE DIN GRUPELE III *A*-V *A* 187
7.1. Generalităţi 187
7.2. Hidruri metalice 189
7.3. Boruri metalice 195
7.4. Carburi metalice 201
7.5. Siliciuri metalice 207
7.6. Azoturi metalice 210
7.7. Fosfuri metalice 216
7.8. Arsenuri metalice 220
7.9. Antimonuri metalice 221

8. COMBINAŢIILE METALELOR CU ELEMENTELE NEMETALICE DIN GRUPA VI *A* 223
8.1. Generalităţi 223
8.2. Combinaţiile metalelor cu oxigenul 224
8.3. Sulfuri metalice 269
8.4. Selenuri metalice 286
8.5. Telururi metalice 289

9. HALOGENURI ŞI PSEUDOHALOGENURI METALICE 293
9.1. Generalităţi 293
9.2. Metode de preparare a halogenurilor 294
9.3. Halogenurile metalelor din grupele principale 296
9.4. Halogenurile metalelor tranziţionale 309
9.5. Pseudohalogenuri metalice 338

10. PRINCIPALELE SĂRURI ALE UNOR OXIACIZI MINERALI 350
10.1. Carbonaţii metalici 350
10.2. Sărurile oxiacizilor azotului 358

10.3. Sărurile unor oxiacizi ai fosforului . . . 368
10.4. Sărurile unor oxiacizi ai sulfului . . . 379
10.5. Sărurile unor oxiacizi ai halogenilor . . . 395
10.6. Sărurile unor oxiacizi ai elementelor tranziționale . . . 404

11. COMBINAȚIILE COMPLEXE . . . 412

11.1. Generalități . . . 412
11.2. Dovezi de existență a combinațiilor complexe . . . 413
11.3. Teoria coordinației a lui Werner . . . 414
11.4. Numărul de coordinare . . . 415
11.5. Liganzii . . . 418
11.6. Formularea și nomenclatura combinațiilor complexe . . . 419
11.7. Rețelele cristaline ale combinațiilor complexe ionice . . . 423
11.8. Izomeria combinațiilor complexe . . . 426
11.9. Natura legăturilor chimice în combinațiile complexe . . . 431
11.10. Stabilitatea combinațiilor complexe . . . 441
11.11. Reactivitatea liganzilor și a combinațiilor complexe . . . 443
11.12. Combinații complexe cu acțiune catalitică . . . 448
11.13. Combinații complexe conținînd oxigenul ca ligand . . . 449
11.14. Combinații complexe conținînd azotul ca ligand . . . 450
11.15. Combinații complexe polinucleare . . . 450
11.16. Metalcarbonilii . . . 453
11.17. Chelații metalici . . . 463
11.18. Izopolianioni și heteropolianioni . . . 470
11.19. Combinații cluster . . . 477

12. COMPUȘI METALORGANICI . . . 482

12.1. Generalități . . . 482
12.2. Combinațiile metalorganice ale metalelor din grupele principale . . . 482
12.3. Combinațiile metalorganice ale elementelor tranziționale . . . 501

13. ELEMENTELE METALICE CU ELECTRONUL DISTINCTIV ÎNTR-UN ORBITAL *ns* . . . 510

13.1. Generalități . . . 510
13.2. Metalele alcaline . . . 511
13.3. Metalele alcalino-pămîntoase . . . 517

14. ELEMENTELE METALICE CU ELECTRONUL DISTINCTIV ÎNTR-UN ORBITAL *np* . . . 525

14.1. Generalități . . . 525
14.2. Metalele din grupa III *A* . . . 526
14.3. Metalele din grupa IV *A* . . . 534
14.4. Metalele din grupa V *A* . . . 541
14.5. Poloniul, element din grupa VI *A* . . . 546

15. ELEMENTELE TRANZIȚIONALE CU ELECTRONUL DISTINCTIV ÎNTR-UN ORBITAL $(n-1)d$ . . . 547

15.1. Generalități . . . 547
15.2. Metalele din grupa III *B* . . . 549
15.3. Metalele din grupa IV *B* . . . 552

15.4. Metalele din grupa V *B* 558
15.5. Metalele din grupa VI *B* 565
15.6. Metalele din grupa VII *B* 573
15.7. Metalele din grupa VIII 579
15.8. Metalele din grupa I *B* 594
15.9. Metalele din grupa II *B* 599

16. ELEMENTELE TRANZIȚIONALE CU ELECTRONUL DISTINCTIV ÎNTR-UN ORBITAL $(n-2)f$ 605

16.1. Lantanidele 605
16.2. Actinidele 618

Bibliografie 643

ANEXE 645

Principalele constante fizice fundamentale 645

UNITĂȚI FIZICE 645

Tabela maselor atomice relative (1975) 647

Configurația electronică a atomilor elementelor 648

Biblioteca de Chimie

PRINCIPALELE SIMBOLURI UTILIZATE

a — activitatea ionilor în soluție, ani, axă cristalografică, distanță, constantă van der Waals
A — amper
A — număr de masă, constantă de activitate, constanta Madelung
An — actinide
b — axă cristalografică, constantă van der Waals
c — viteza luminii, axă cristalografică, căldură specifică
C — concentrație molară, capacitate, coulomb, centru de simetrie, celulă cristalină cu baza centrată, constantă de integrare
C_s — concentrația unor componente în faza solidă
C_l — concentrația unor componente în faza lichidă
Ci — curie-ul
d — zile, orbitali, distanță, dimensiuni, constantă reticulară
D — densitate, diametru, coeficient de difuziune, energie de disociere
e — sarcină elementară, orbitalii dublu degenerați
e_g — dublet de orbitali
E — energie, tensiune electromotoare, cîmp inductor, randament
E_a — energie de activare
E_k — energie cinetică
E_0 — potențial electrochimic standard
f — factor de activitate, orbitali
F — constanta lui Faraday, celulă cristalină cu toate fețele centrate, energie liberă, forță
g — accelerație terestră, cantitate de substanță în grame
g — factor giromagnetic de scindare spectroscopică, orbitali centrosimetrici, numărul nivelelor de energie
G — entalpie liberă, greutate
ΔG — variația entalpiei libere
h — constanta lui Planck, ore
H — entalpie, intensitatea cîmpului magnetic
ΔH — entalpie de reacție
i — densitate de curent
I — intensitatea curentului, potențial de excitare mediu al atomilor, celulă cristalină centrată intern
$I.R$ — infraroșu
j — densitate de curent, forță ionică
J — joul
J — echivalentul mecanic al caloriei, spin nuclear, energie de ionizare
h — constantă de viteză, constanta lui Boltzmann

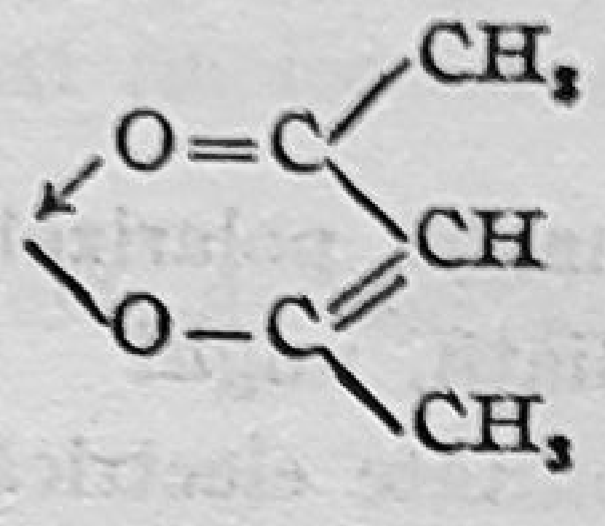
K — constantă de echilibru, constantă de distribuție, număr cuantic de rotație, conductibilitate termică, număr de oscilații pe minut
l — litru
l — număr cuantic orbital
L — ligand, lungimea zonei topite
Ln — lantanide
L.V — metoda legăturii de valență
m — masă, număr cuantic magnetic, plan de simetrie, molalitate
m_0 — masă de repaos a particulei
M — metal
M — masă moleculară, mărimea magnetizației, molaritate
M.O — metoda orbitalilor moleculari (molecular orbitals)
M_r — masă de rășină
n — neutron, număr de moli, număr de ioni, număr de rotiri, număr cuantic principal, ordin de reacție
n_A — numărul moleculelor active
N — număr de atomi, numărul lui Avogadro, normalitate
N.C. — număr de coordinare
o — configurație octaedrică
O.M. — metoda orbitalilor moleculari
p — orbitali, moment cinetic, presiune, impuls
p.f. — punct de fierbere
p.l. — punct de lichefiere
p.s. — punct de solidificare
p.t. — punct de topire
P — plan de simetrie, celulă cristalografică primitivă, presiune de dizolvare electrolitică, potențial electric
P.R. — pămînturi rare
q — coeficient clasare
Q — sarcină electrică, energie, cantitate de căldură
r — rază, distanță
R — radical organic
R — constanta generală a gazelor, rezistență electrică
RES — rezonanță electronică de spin
RMN — rezonanță magnetică nucleară
RPE — rezonanță magnetică electronică
s — secundă
s — număr cuantic de spin, orbitali, solubilitate
S — entropie, suprafață
ΔS — variația entropiei
S.I. — sistem internațional de unități de măsură
t — temperatură în °C
t — timpul, orbitali triplu degenerați
t_{2g} — triplet de orbitali
T — temperatură absolută
T — timpul de înjumătățire
T.C.C. — teoria cîmpului cristalin
T.C.L. — teoria cîmpului de liganzi
v — viteză

V — volt
V — tensiune, volum molar, energie potenţială
V.B. — metoda legăturii de valenţă (valence bond)
u — orbitali anticentrosimetrici
U — energie de reţea, energie internă
U.V. — ultraviolet
W — watt
W — energie, travaliu
z — axă de coordonate, valenţa ionului metalic
Z — număr de ordine (număr atomic)
x — axă de coordonate, distanţă, număr de moli, electronegativitate relativă
X — halogeni
y — axă de coordonate
α — grad de disociere, radiaţii, unghi, polarizabilitate
β — constantă de stabilitate, radiaţii, unghi
γ — greutate specifică, conductibilitate electrică, radiaţii, unghi
δ — legătură de valenţă, greutate specifică, coeficient de difuziune
λ — lungime de undă, conductibilitate, constantă de dezintegrare
μ — forţă ionică, micron, permeabilitate magnetică, moment de dipol
μ_r — permeabilitate magnetică relativă
μ_B — megnetonul Bohr
μ_s — momentul total de spin
ν — neutrino, frecvenţă
π — legătură de valenţă, presiune osmotică
ρ — densitate, rezistivitate
$\varkappa$ — susceptibilitate magnetică
$\varkappa_{mol}$ — susceptibilitate magnetică molară
$\varkappa_{dia}$ — susceptibilitate diamagnetică
$\varkappa_{para}$ — susceptibilitate paramagnetică
σ — legătură de valenţă (covalenţă simplă), tensiune superficială
σ_{lg} — tensiune superficială lichid-gaz
σ_{sg} — tensiune superficială solid-gaz
σ_{sl} — tensiune superficială solid-lichid
φ — unghi
ψ — funcţie de undă, orbitali
Δ — diferenţă finită, operatorul lui Laplace, diferenţă de energie,
η — polarizarea electrodului, viscozitate
ε — potenţial normal
ε_M — potenţial de descărcare al metalului
$\varepsilon_{e,M}$ — potenţial de echilibru
Ø — diametru, orbital molecular

PRESCURTĂRI

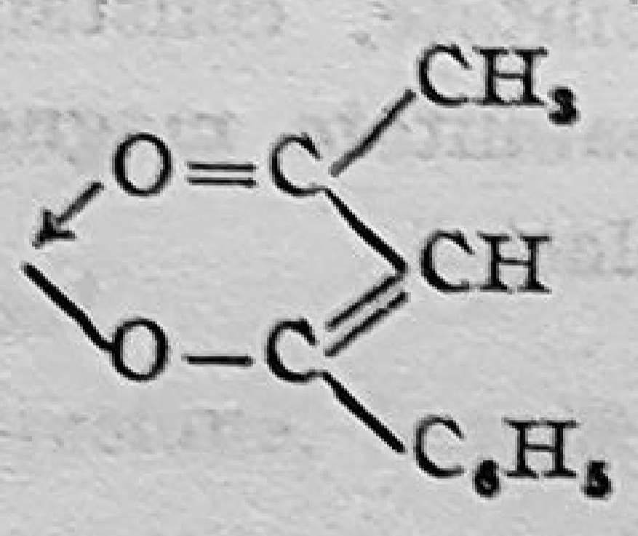
Ac — acetat, CH_3COO^-

acac — **acetilacetonat :**



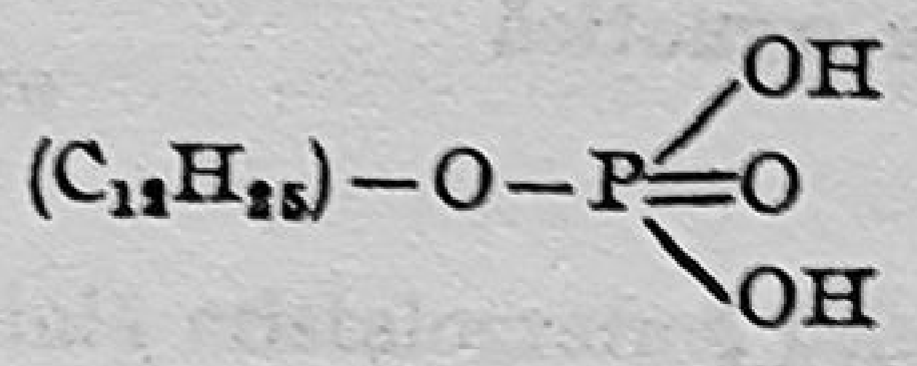
Ar — aromatic

bac — **benzoilacetonat :**



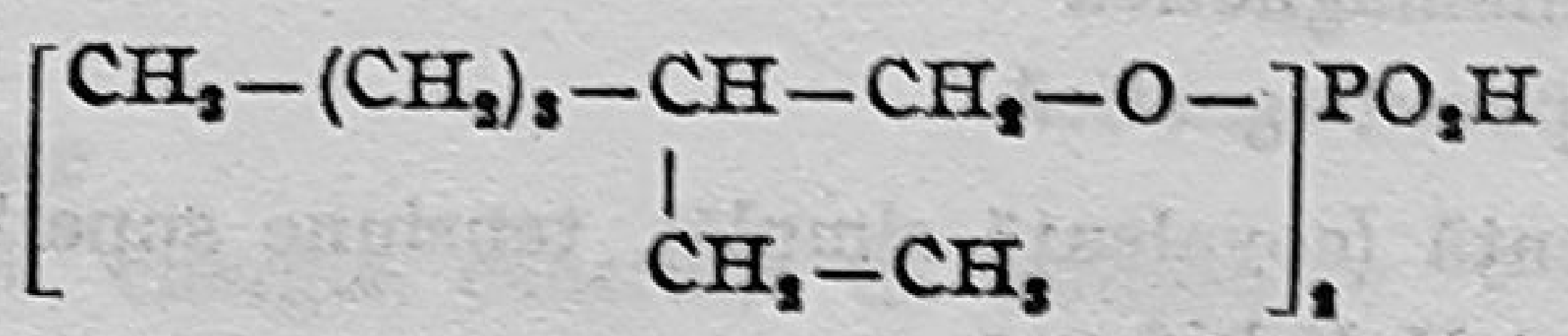
Bu — butil, C_4H_9

DDPA — acidul dodecilfosforic,



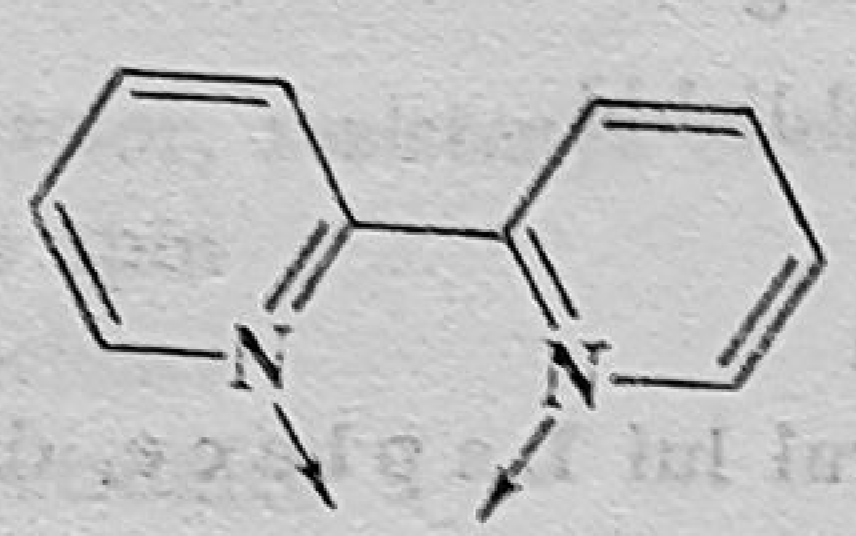
$$(C_{12}H_{25})-O-P\overset{\diagup OH}{\underset{\diagdown OH}{=O}}$$

DEHPA — acidul di-(-2-etilhexil) fosforic :

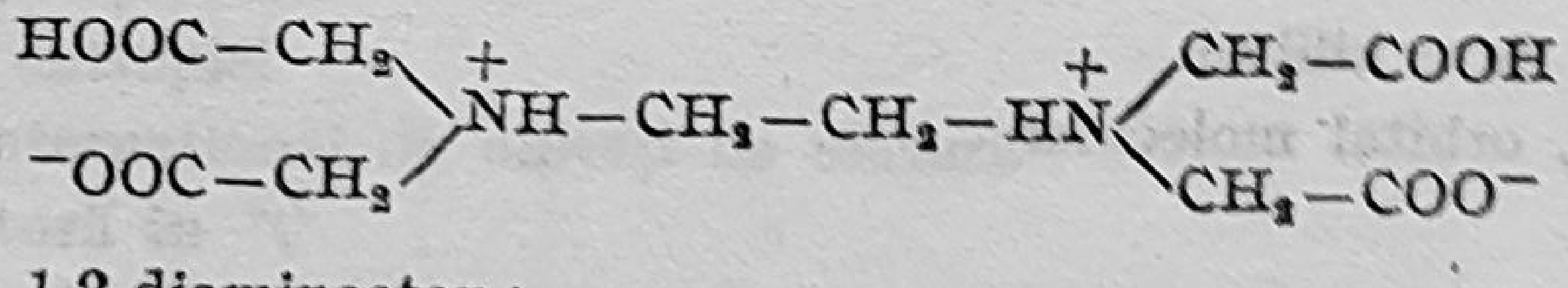


$$\left[CH_3-(CH_2)_3-\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{CH}-CH_2-O-\right]_2PO_2H$$

dipy — α,α′-dipiridil :

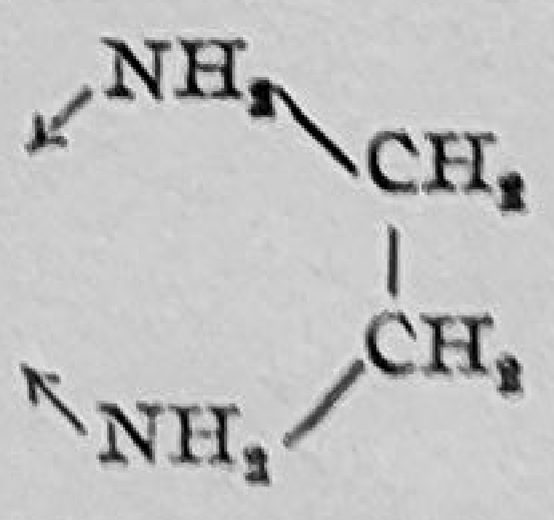


EDTA — acidul etilendiaminotetraacetic (complexon II, trilon *B*), $C_{10}H_{16}O_8N_2$ sau H_4Y :



$$\begin{matrix}HOOC-CH_2\diagdown & \overset{+}{N}H-CH_2-CH_2-H\overset{+}{N} & \diagup CH_2-COOH\\ {}^-OOC-CH_2\diagup & & \diagdown CH_2-COO^-\end{matrix}$$

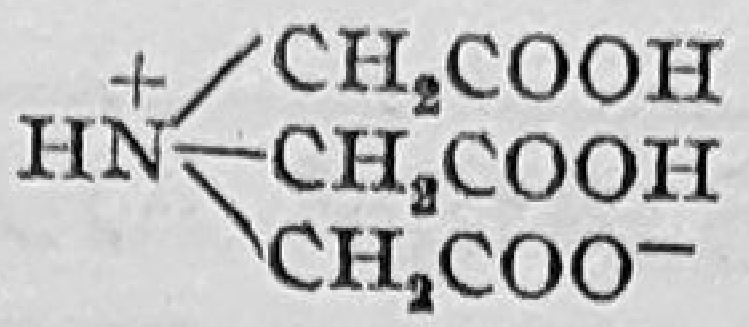
en — etilendiamină : 1,2-diaminoetan :



Et — etil, C_2H_5

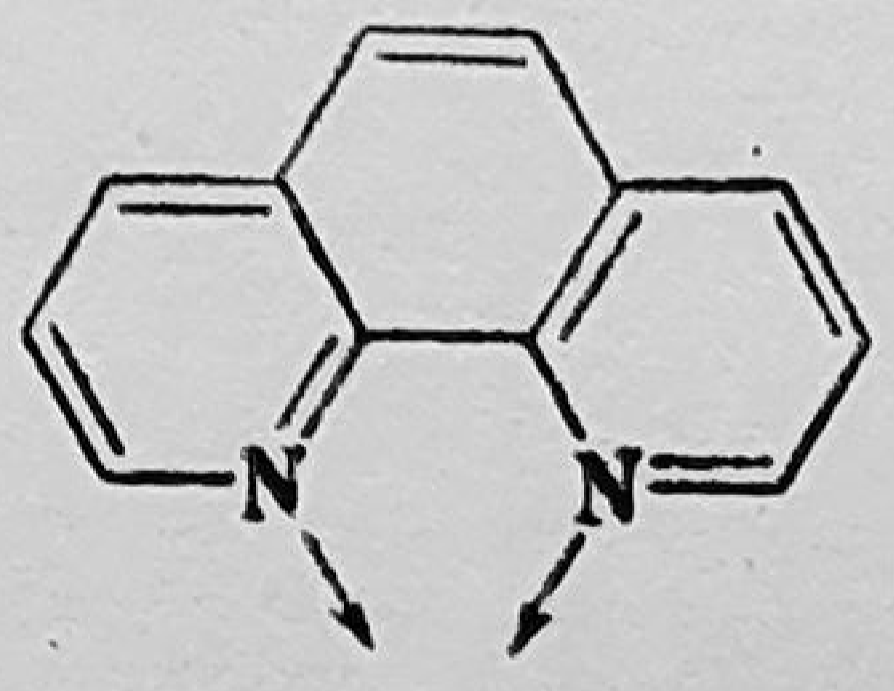
Me — metil, CH_3

NTA — acidul nitrilotriacetic (complexon I, trilon *A*), $C_6H_9O_6N$ sau H_3X:

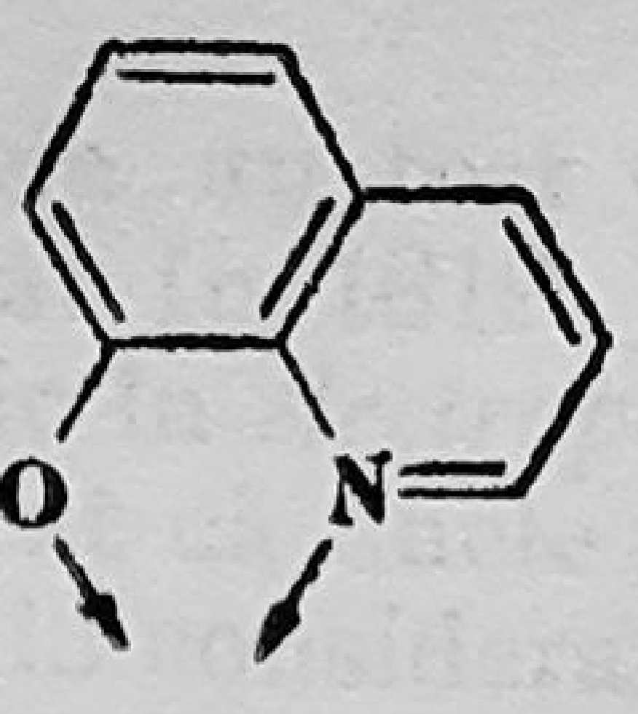


$$\overset{+}{H}N\begin{cases}CH_2COOH\\CH_2COOH\\CH_2COO^-\end{cases}$$

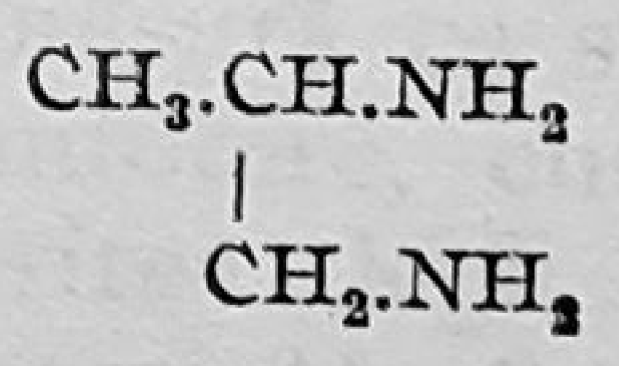
Na_2EDTA — sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic (complexon III), $Na_2H_2Y.2\,H_2O$
OPA — acidul octilortofosforic: $(C_8H_{17})-O-PO_3H_2$
ophen — 1,10-fenantrolină, $C_{12}H_8N_2.4\,H_2O$:



oxin — 8,hidroxichinolat:

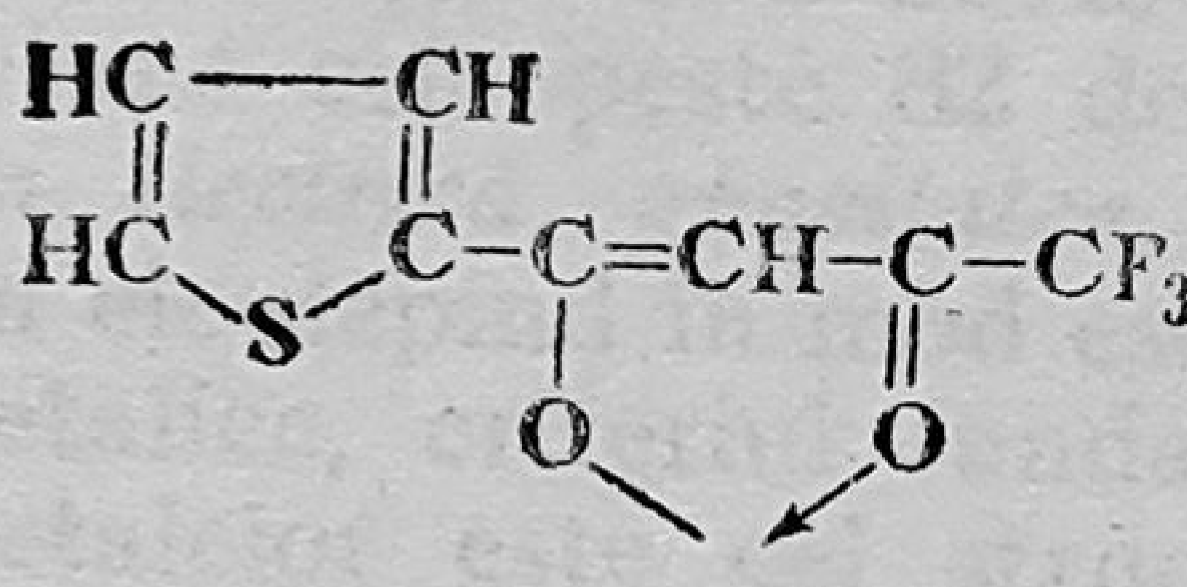


pn — propilendiamină:



$$\begin{array}{l}CH_3.CH.NH_2\\ \quad\;\;|\\ \quad CH_2.NH_2\end{array}$$

ph — fenil, C_6H_5
py — piridină, C_5H_5N
TBP — tributilfosfat, $(C_4H_9)_3PO_4$
TTA — tenoiltrifluoracetona,



tu — tiocarbamidă, tiouree: $S=C(NH_2)_2$

1

LOCUL METALELOR ÎN SISTEMUL PERIODIC ŞI STAREA METALICĂ

1.1. LOCUL METALELOR ÎN SISTEMUL PERIODIC

Pentru prima dată elementele au fost clasificate în *metale* şi *nemetale* la începutul secolului al XIX-lea. În 1819 J. L. Berzelius le împarte din punct de vedere electrochimic în *electropozitive şi electronegative*, criteriu abandonat imediat ce s-a constatat că unele elemente pot forma atît cationi cît şi anioni. Încercările de a lua în considerare natura oxizilor, nu au rezistat nici ele, pe măsură ce s-a înregistrat existenţa unor oxizi şi hidroxizi cu proprietăţi amfotere, cum sînt cei de aluminiu, zinc, etc.

După descoperirea legii periodicităţii de către D. I. Mendeleev s-a observat cu uşurinţă că trecerea de la elementele electropozitive la cele electronegative este continuă, neputîndu-se stabili o limită netă, împărţirea în metale şi nemetale rămînînd mai mult convenţională.

În sistemul periodic (tabela 1—1), metalele se găsesc amplasate în partea stîngă şi în partea de jos sub diagonala B-Si-As-Te-At. *Principalele proprietăţi caracteristice* ce deosebesc cele peste 82 de metale de nemetale sînt: *conductibilitatea termică şi electrică, opacitatea, culoarea, luciul metalic şi proprietăţile mecanice.* Cum ele depind în mod esenţial de structura metalică şi de natura legăturii metalice, criteriul fundamental ce trebuie invocat în vederea clasificării metalelor este cel structural.

1.2. STRUCTURA ÎNVELIŞULUI DE ELECTRONI AL ATOMILOR

1.2.1. MODELE ATOMICE

Plecînd de la modelul imaginat de E. Rutherford (1911), după care în atomul de hidrogen, electronul planetar se roteşte cu viteză mare în jurul nucleului, dînd naştere unei forţe centrifuge capabilă să echilibreze atracţia electrostatică dintre nucleu şi electron, N. Bohr (1913) aplică atomului de hidrogen ideea cuantificării energiei. Prin aceasta modelul atomic al lui Bohr, devine primul model atomic cuantic, avînd la bază următoarele postulate:

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Tabela 1–1

	METALE												NEMETALE					
	IA																	O
1	1 H 1·00797	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	2 He 4.003
2	3 Li 6·939	4 Be 9.012	III B	IV B	V B	VI B	VIIB	VIII			IB		5 **B** 10.81	6 C 12·011	7 N 14.007	8 O 15·999	9 F 18·998	10 Ne 20·183
3	11 Na 22·989	12 Mg 24.312	METALE TRANZIȚIONALE									IIB	13 Al 26.981	14 **Si** 28·09	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.064	18 Ar 35.453
4	19 K 39·102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69·72	32 Ge 72·59	33 **As** 74·92	34 Se 78·96	35 Br 79.909	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85·47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 99	44 Ru 101.1	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107·87	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118·69	51 Sb 121·75	52 **Te** 127.6	53 I 126·90	54 Xe 131·30
6	55 Cs 132·91	56 Ba 137.34	57–71 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186·23	76 Os 190·2	77 Ir 192.2	78 Pt 195·09	79 Au 196·97	80 Hg 200·59	81 Tl 204·37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 210	85 **At** 210	86 Rn 222
7	87 Fr 223	88 Ra 226	89 Ac 227															
LANTANIDE					58 Ce 140.12	59 Pr 140·91	60 Nd 144.24	61 Pm 147	62 Sm 150.35	63 Eu 151.96	64 Gd 151·25	65 Tb 158.92	66 Dy 162·51	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
ACTINIDE					90 Th 203·04	91 Pa 231	92 U 238·03	93 Np 237	94 Pu 242	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 249	98 Cf 251	99 Es 254	100 Fm 253	101 Md 256	102 No 253	103 Lr 257

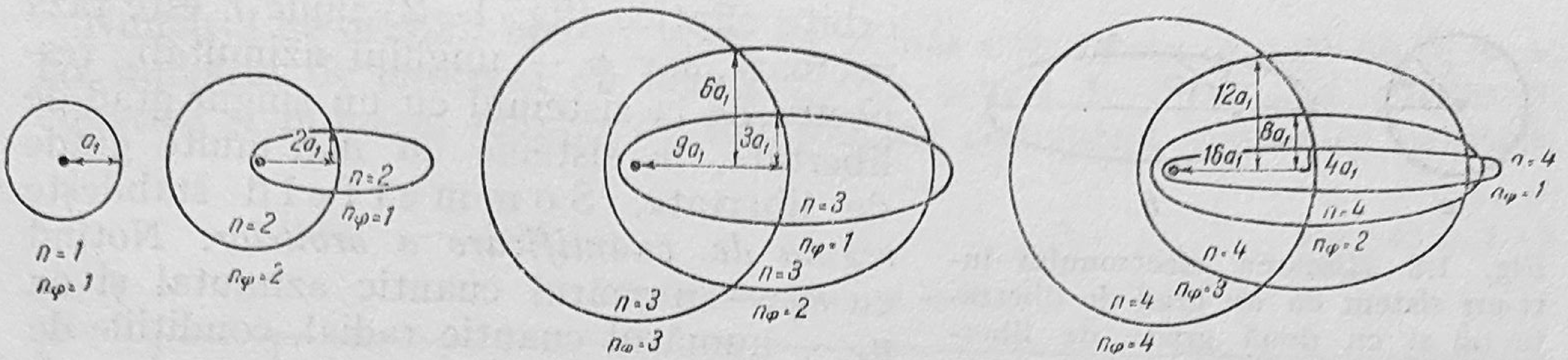


Fig. 1.1 Tipul şi numărul orbitelor corespunzătoare diferitelor valori ale numărului cuantic principal n.

— *electronii se mişcă în jurul nucleului numai pe anumite orbite permise fără a emite sau absorbi energie, orbite ce corespund anumitor nivele de energie ale atomului (stări staţionare)*. Energia internă a sistemului atomic fiind cuantificată, ia valori ce alcătuiesc un şir discontinuu: E_{n_1}, $E_{n_2} \ldots E_{n_n}$, determinate de numerele cuantice n, unde $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$

— *emisia sau absorbţia de energie se produce numai în cazul trecerii electronului dintr-o stare staţionară în alta, respectiv între două orbite cu niveluri de energie diferite* E_{n_1} *şi* E_{n_2}. Emisia sau absorbţia de energie se realizează sub forma unei cuante de energie $h\nu$ (unde h este constanta lui Planck; ν — frecvenţa radiaţiei emise) egală cu diferenţa dintre energiile nivelelor ce au participat la tranziţia electronică.

A. Sommerfeld (1915) completează modelul atomic al lui Bohr, demonstrînd că traiectoriile posibile ale electronilor în atomii de hidrogen sînt în general elipse, nucleul aflîndu-se într-unul din focare. Unui nivel energetic, determinat de numărul cuantic principal n, îi corespunde cîte o orbită circulară şi $n-1$ orbite eliptice (fig. 1—1) asociate într-o familie de elipse coplanare cu diferite excentricităţi, aşa cum se ilustrează prin cîteva exemple şi în tabela 1—2. Trecînd de la mişcarea circulară la cea pe

Tabela 1—2

Tipuri de orbite în funcţie de numărul cuantic principal n

Numărul cuantic principal n	*Semiaxa mare,* a	*Număr cuantic azimutal* n_φ	*Semiaxa mică,* b	*Tipul orbitei*
1	a_1	1	a_1	Cerc
2	$a_2 = 4a_1$	1 2	$2a_1$ $4a_1$	Elipsă Cerc
3	$a_3 = 9a_1$	1 2 3	$3a_1$ $6a_1$ $9a_1$	Elipsă Elipsă Cerc
4	$a_4 = 16a_1$	1 2 3 4	$4a_1$ $8a_1$ $12a_1$ $16a_1$	Elipsă Elipsă Elipsă Cerc

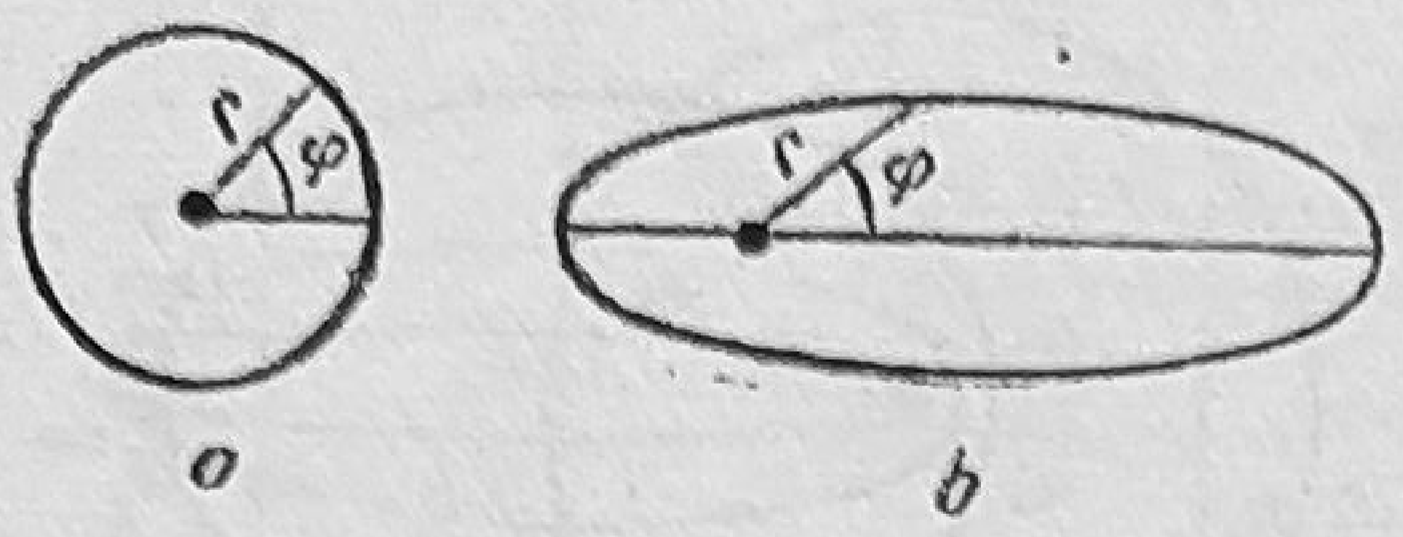


Fig. 1.2 Mişcarea electronului într-un sistem cu un grad de libertate (*a*) şi cu două grade de libertate (*b*).

orbite eliptice (fig. 1–2, unde r este raza vectoare, iar φ — unghiul azimutal), respectiv de la sistemul cu un singur grad de libertate, la sisteme cu mai multe grade de libertate, Sommerfeld stabileşte *regula de cuantificare a orbitelor.* Notînd cu n_φ — numărul cuantic azimutal şi cu n_r — numărul cuantic radial, condiţiile de cuantificare se pot scrie:

— *pentru momentul cinetic orbital* $\vec{p}_\varphi = (\vec{mv} \cdot \vec{r})$:

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi \cdot d\varphi = n_\varphi \cdot h; \qquad (1-1$$

— *pentru momentul cinetic radial* p_r:

$$\int_{r_{min}}^{r_{max}} p_r \cdot dr = n_r \cdot h. \qquad (1-2)$$

Unei periodicităţi concomitente pentru φ şi r i se atribuie relaţia:

$$\oint (p_\varphi d\varphi + p_r dr) = (n_\varphi + n_r)h = nh, \qquad (1-3)$$

în care: $n_\varphi + n_r = n$ este *numărul cuantic principal* şi el determină semiaxa mare a elipsei; n_φ — este *numărul cuantic azimutal* şi el defineşte semiaxa mică şi excentricitatea elipsei.

Ulterior s-a introdus noţiunea de *număr cuantic secundar* (l) ce are în vedere cuantificarea momentului cinetic al atomului,

$$l = n_\varphi - 1.$$

În modelul atomic al lui Bohr-Sommerfeld, starea electronilor este caracterizată de fapt de patru numere cuantice: n — numărul cuantic principal; l — numărul cuantic secundar; m — numărul cuantic magnetic, şi s — numărul cuantic de spin.

Numărul cuantic principal (n), *caracterizează învelişurile de electroni şi poate lua valori întregi şi pozitive:* $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$. Numărul maxim de electroni ce corespund unui strat de număr cuantic principal n este dat de relaţia:

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2(1+3+\ldots 2n-1) = 2n^2. \qquad (1-4)$$

Numărul cuantic secundar (l), *caracterizează substraturile de electroni şi poate lua toate valorile numerelor întregi şi pozitive* de la zero la $(n-1)$; adică $l = 0, 1, 2, 3, \ldots (n-1)$ şi se notează simbolic prin literele s, p, d, f. Numărul cuantic secundar determină forma geometrică, adică simetria orbitalilor, iar pentru $n > 1$ şi energia lor.

Numărul de orbitali într-un strat cu număr cuantic l este egal cu $2l + 1$, iar numărul de electroni cu $2(2l + 1)$. În tabela 1–3 se dau numerele cuantice şi numărul maxim de electroni ce corespund diferiţilor orbitali.

Tabela 1–3

Numere cuantice şi orbitali

n	*l*	*Orbitali*	*m*	*s*	*Număr maxim de electroni*	
1	0	1*s*	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	**2**	
2	0	2*s*	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2	**8**
2	1	2*p*	+1, 0, −1	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6	
3	0	3*s*	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2	**18**
3	1	3*p*	+1, 0, −1	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6	
3	2	3*d*	+2, +1, 0, −1, −2	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	10	
4	0	4*s*	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2	**32**
4	1	4*p*	+1, 0, −1	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6	
4	2	4*d*	+2, +1, 0, −1, −2	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	10	
4	3	4*f*	+3, +2, +1, 0, −1, −2, −3	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	14	

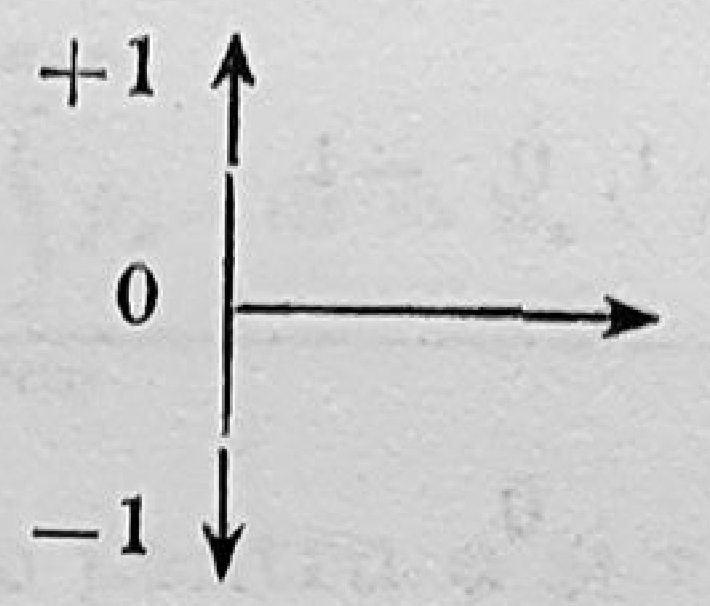
După cum s-a arătat, în mişcarea sa pe orbită fie ea circulară sau eliptică, electronul posedă un moment cinetic orbital (p_φ) ce poate fi definit ca un vector perpendicular pe planul orbital $\vec{p}_\varphi = m\vec{v} \cdot \vec{r}$. Valoarea momentului cinetic orbital este determinată de numărul cuantic orbital l, exprimat în unităţi $h/2\pi$, prin relaţia:

$$p_\varphi = \sqrt{l(l+1)\frac{h}{2\pi}}\,. \tag{1-5}$$

Totodată în mişcarea sa orbitală, electronul fiind o sarcină electrică în mişcare, produce un cîmp magnetic. Cu alte cuvinte, momentului cinetic orbital i se asociază și un moment magnetic orbital proporțional cu acesta, fapt ce obligă atomul să se orienteze față de un cîmp magnetic exterior. Conform teoriei lui Sommerfeld referitoare la cuantificarea în spațiu, orbitalii pe care se mișcă electronii au o anumită orientare față de liniile de forță ale unui cîmp magnetic, fiind caracterizați de numerele cuantice magnetice.

Numărul cuantic magnetic (m) *determină starea electronului cînd atomul se găsește într-un cîmp magnetic exterior,* fiind egal cu valoarea numerică a proiecției momentului orbital, exprimată în unități $h/2\pi$ pe direcția locală a cîmpului magnetic și poate lua $2l + 1$ valori permise: $-l, -(l-1), -1$ $0, 1, \ldots, l-1, l$.

De exemplu, în cazul unei stări electronice $n=2$ și $l=1$, momentului magnetic reprezentat printr-un vector îi vor corespunde trei orientări diferite și anume, paralel, opus sau perpendicular cu cîmpul, respectiv trei numere cuantice magnetice m ale căror valori sînt $-1, 0, +1$:



Numărul cuantic de spin (s) *definește sensul de rotație al electronului în jurul propriei axe, independent de mișcarea sa orbitală* și poate lua două valori: $+1/2$ sau $-1/2$. Mișcarea de spin provoacă apariția unui flux magnetic de-a lungul axei de rotație, electronul comportîndu-se ca un magnet minuscul. În consecință momentului cinetic de spin i se asociază și un moment magnetic de spin proporțional cu acesta.

Momentul cinetic al nucleului rezultat din compunerea spinilor nucleonilor cu momentele lor cinetice orbitale, se numește *spin nuclear* (J) și el poate lua valori pozitive întregi în cazul nucleelor cu numărul de masă par și semiîntregi în cazul celor cu număr impar.

1.2.2. ECUAȚIA DE UNDĂ

În 1924, Louis de Broglie, negînd caracterul exclusiv corpuscular al electronului, emite ideea cu privire la aspectul ondulator al lui, postulînd că unui electron în mișcare, ca de altfel *oricărei particule, i se asociază și proprietăți ondulatorii.*

Legătura dintre proprietățile corpusculare (v) și ondulatorii (λ) ale electronului este exprimată de relația $\lambda = h/mv$, unde: h este constanta lui Planck; m — masa electronului și v — viteza electronului.

Pe baza conceptului ondulator al electronului, E. Schrödinger (1926), stabilește *ecuația de undă* ce *descrie mișcarea electronului în cîmpul unui proton, situat la originea unui sistem de coordonate x, y, z.* În acest scop se pleacă de la ecuația generală a mișcării ondulatorii a unei particule:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{d^2\psi}{dt^2}. \qquad (1-6)$$

Pentru evaluarea fenomenelor ondulatorii în spaţiul tridimensional, ecuaţia 1—6 ia forma:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}. \qquad (1-7)$$

Înlocuind derivatele de ordinul doi faţă de cele trei coordonate x, y, z cu operatorul lui Laplace (Δ):

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta,$$

ecuaţia (1—7) devine:

$$\Delta\psi = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}. \qquad (1-8)$$

Utilizînd viteza de propagare a undelor (v) în locul vitezei luminii (c) şi introducînd expresia $e^{2\pi\nu_i t}$ putem scrie:

$$\Delta\psi \cdot e^{2\pi\nu_i t} = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} \cdot \psi \cdot e^{2\pi\nu_i t}. \qquad (1-9)$$

După rearanjare şi derivare în raport cu timpul se obţine ecuaţia independentă de timp ce depinde numai de coordonatele spaţiale ale sistemului:

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2\nu^2}{v^2}\psi = 0. \qquad (1-10)$$

Luînd în considerare momentul cinetic(p) al electronului şi energia cinetică (E_k) a lui, din relaţiile:

$$v = \lambda\nu = \frac{h\nu}{p} \text{ şi } E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}, \qquad (1-11)$$

obţinem: $p^2 = 2mE_k$ şi ecuaţia 1—10 ia forma:

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \cdot \psi = 0, \qquad (1-12)$$

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2(2mE_k)}{h^2} \cdot \psi = 0, \qquad (1-13)$$

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_k \cdot \psi = 0. \qquad (1-14)$$

Exprimînd energia cinetică (E_k) prin diferenţa dintre energia totală (E) ce corespunde la un anumit nivel de energie al electronului şi energia potenţială (V) a electronului, se deduce *ecuaţia de undă* a lui Schrödinger:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V) \cdot \psi = 0. \qquad 1-15)$$

Energia potenţială a electronului fiind dată de raportul $V = -e^2/r$ ce

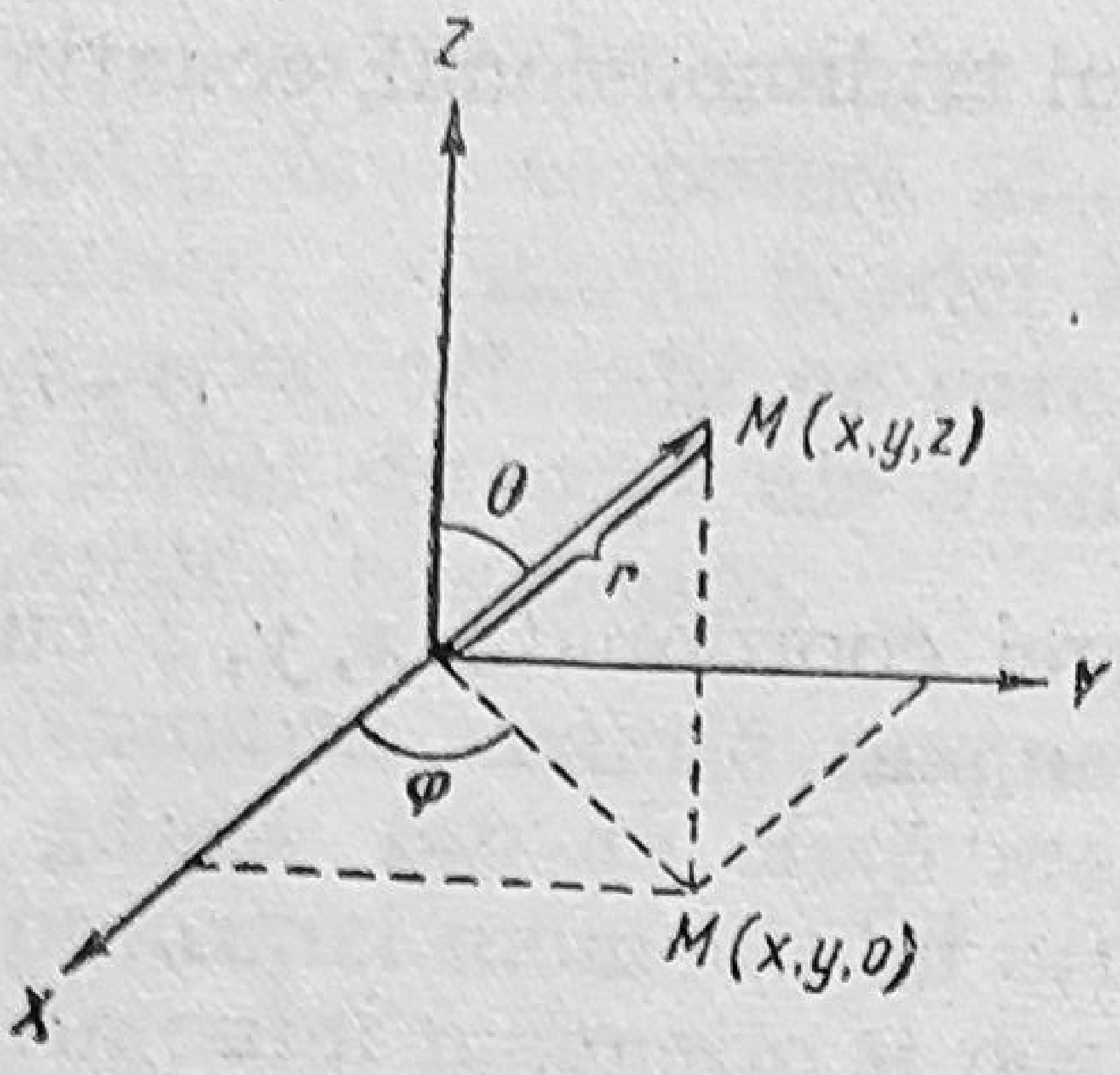


Fig. 1.3 Coordonate polare sferice.

ia în considerare mişcarea electronului de sarcină e^- pe o orbită de rază r şi făcînd înlocuirile cuvenite, obţinem :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi = 0. \qquad (1-16)$$

Ecuaţia descrie starea unui electron într-un atom, posedînd energia totală E şi potenţială V, în orice punct al spaţiului căruia îi este asociată unda tridimensională cu amplitudinea ψ. Dacă semnificaţia funcţiei ψ nu este uşor de înţeles, pătratul ei ψ^2 se referă la densitatea norului electronic într-un anumit punct al spaţiului tridimensional, iar produsul $\psi^2 \cdot dV$, la probabilitatea întîlnirii electronului în apropierea nucleului, într-un anumit element de volum dV. Rezolvarea ecuaţiei de undă prin integrare, nu este posibilă decît pentru anumite valori ale energiei totale E, denumite *valori proprii* sau *caracteristice*, determinate de numerele cuantice principale.

În coordonate polare (fig. 1—3) ecuaţia lui Schrödinger ia forma

$$\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\,\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\varphi}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + $$
$$+ \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0. \qquad (1-17)$$

unde : r este raza vectoare (distanţa electron-nucleu ; θ-unghiul polar, iar φ-unghiul longitudinal.

Funcţia de undă ψ, exprimă o funcţie de probabilitate, şi poate fi redată de ecuaţia :

$$\psi(r,\ \theta,\ \varphi) = R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi), \qquad (1-18)$$

ce conţine o parte radială $R(r)$ şi una unghiulară $\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)$.

1.2.3. ORBITALII

Prin integrarea ecuaţiei de undă pentru anumite valori ale energiei totale E *a sistemului, se obţin mai multe soluţii matematice reprezentînd fiecare pe* ψ *ca o funcţie în coordonate spaţiale* (tabela 1—4), *denumite funcţii de undă orbitale sau orbitali*, fiecare definind cîte o stare posibilă a electronului în atom.

Cu alte cuvinte, *orbitalii reprezintă nişte regiuni în jurul nucleului a căror geometrie depinde de valoarea funcţiei* ψ, *putînd fi ocupate sau nu de electroni.* Regiunile în care probabilitatea întîlnirii electronului este nulă, se numesc *suprafeţe nodale.*

Numărul orbitalilor permişi este egal cu pătratul numărului cuantic principal n (tabela 1—5). În cazul orbitalilor, cele patru numere cuantice au următoarele semnificaţii: n—se referă la volumul ce include funcţia de undă, adică dimensiunea relativă a orbitalului, stabilind totodată şi numărul de suprafeţe nodale $n-1$ ale orbitalului ; l—determină forma spaţială a orbitalilor ; m-orientarea în spaţiu, iar s—densitatea relativă în orbital.

Biblioteca de Chimie

Tabela 1–4

Cîteva funcții de undă hidrogenoide

Orbitalul	Funcțiile de undă $\psi_{n}l_{m}$
1s	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/a_0}$
2s	$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(2 - \frac{Z_r}{a_0}\right) \cdot e^{-Zr/2a_0}$
2p	$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \cdot e^{-Zr/2a_0} \cdot r\cos\theta$ $\psi_{21(\pm1)} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \cdot e^{-Zr/2a_0} \cdot r\sin\theta e^{\pm i\varphi}$

Tabela 1–5

Orbitalii straturilor K, L, M

Stratul		K	L				M								
n		1	2				3								
l		0	0	1			0	1			2				
Nr. maxim	Orbitali	1	1	3			1	3			5				
	Electroni	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Notația orbitalilor		$(1s)^2$	$(2s)^2$	$(2p_x)^2$	$(2p_y)^2$	$(2p_z)^2$	$(3s)^2$	$(3p_x)^2$	$(3p_y)^2$	$(3p_z)^2$	$(d_{xy})^2$	$(d_{xz})^2$	$(d_{yz})^2$	$(dz^2)^2$	$(d_{x^2-y^2})^2$

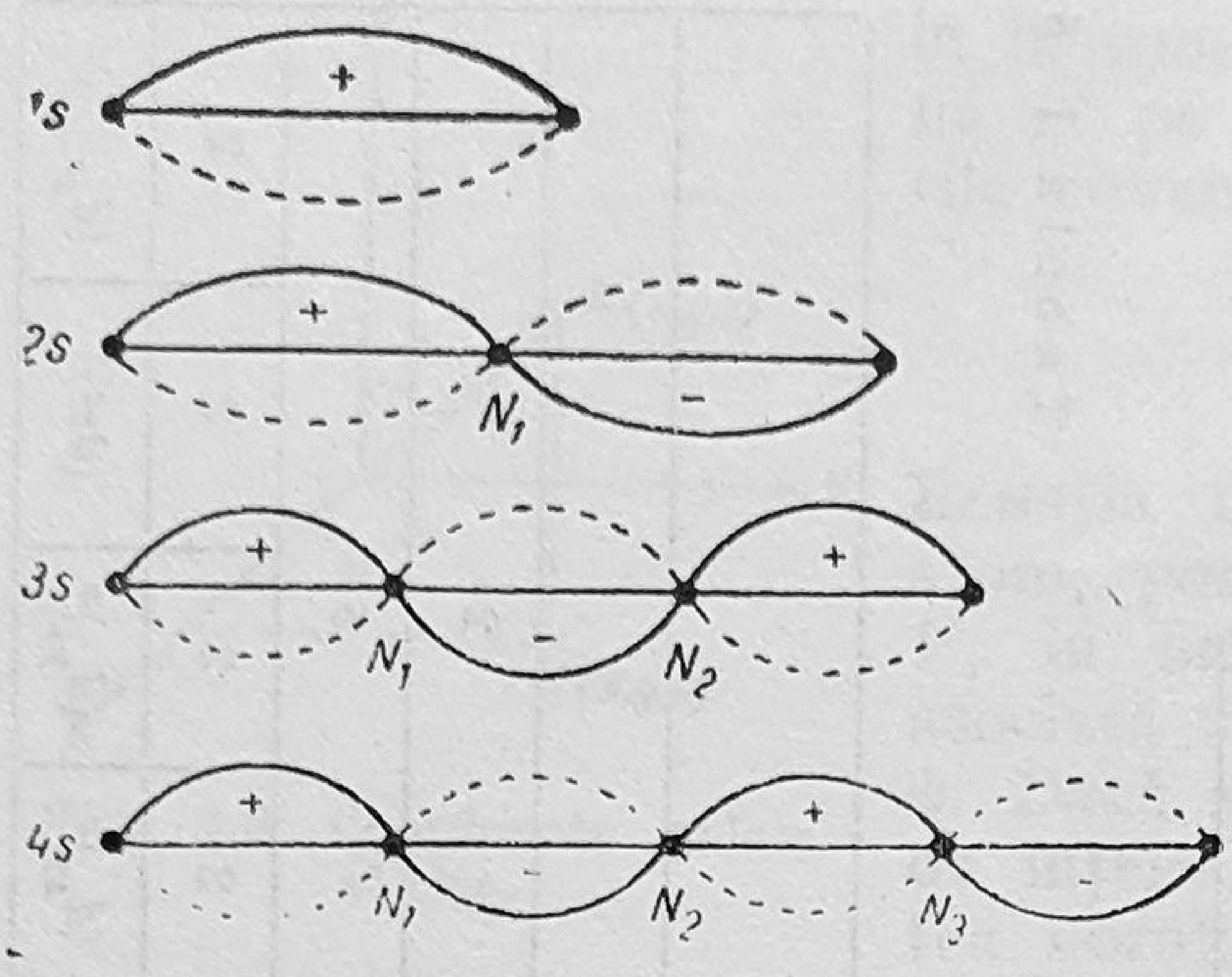


Fig. 1.4 Compararea orbitalilor *s* cu o serie de coarde în vibrare.

Numărul cuantic de spin are valoarea zero în orbitalii liberi și o valoare finită în orbitalii populați cu un electron, ea fiind dublă în cazul orbitalilor conținînd numărul maxim de electroni admiși de principiul de excluziune al lui Pauli, respectiv doi.

1.2.3.1. ORBITALII s

Orbitalii s sînt *orbitalii nedegenerați în care densitatea electronilor s este distribuită după o simetrie sferică în jurul nucleului situat în centrul sferei.* Maximul de densitate a sarcinii față de nucleul atomic se află la o distanță egală cu raza Bohr, $r = a_0$ pentru orbitalii 1*s*, $r=2a_0$ pentru orbitalii 2*s*, ș.a.m.d.

Comparînd orbitalii *s* cu o serie de coarde în vibrare fixate la capete și succesiv în 1, 2, 3, ... puncte interioare (fig. 1—4) se constată că numai orbitalii 1*s* au toate punctele corzii în concordanță de fază, toți ceilalți orbitali 2*s*, 3*s*, 4*s*, ... avînd punctele corzii în discordanță de fază.

Punctele interioare N_1, N_2, N_3, ... se numesc *puncte nodale*, fiecare dintre ele despărțind două regiuni sferice de vibrație aflate în discordanță de fază, situate de o parte și de alta a unei suprafețe nodale sferice.

Spre deosebire de orbitalul 1*s* constituit dintr-o singură regiune sferică, orbitalii 2*s* sînt formați din două regiuni sferice separate de o suprafață nodală, orbitalii 3*s* din trei regiuni sferice separate de două suprafețe nodale sferice, etc. (fig. 1—5). Numărul suprafețelor nodale interne este dat de relația:

$$\text{Numărul suprafețelor nodale} = n - l - 1. \qquad (1-19)$$

1.2.3.2. ORBITALII p

Orbitalii p, fiind *de trei ori degenerați, există sub forma a trei orbitali independenți: p_x, p_y și p_z constituiți fiecare din cîte doi lobi identici, repartizați simetric de ambele părți ale unui plan nodal, după direcțiile celor trei axe carteziene.* Cei trei orbitali au aceeași energie și sînt identici cu excepția direcției pe axele de simetrie, iar în atomi se găsesc situați perpendicular unii pe alții. Dacă orbitalii 2*p* nu conțin suprafețe nodale interne, orbitalii 3*p* conțin cîte o suprafață nodală internă, cei 4*p* cîte două suprafețe nodale interne, etc. (fig. 1—6).

1.2.3.3. ORBITALII d

De cinci ori degenerați, orbitalii d, alcătuiesc cinci orbitali diferiți, de aceeași energie, constînd fiecare din cîte patru lobi simetrici cu excepția orbitalului d_{z^2}. După orientarea lor în spațiu deosebim:

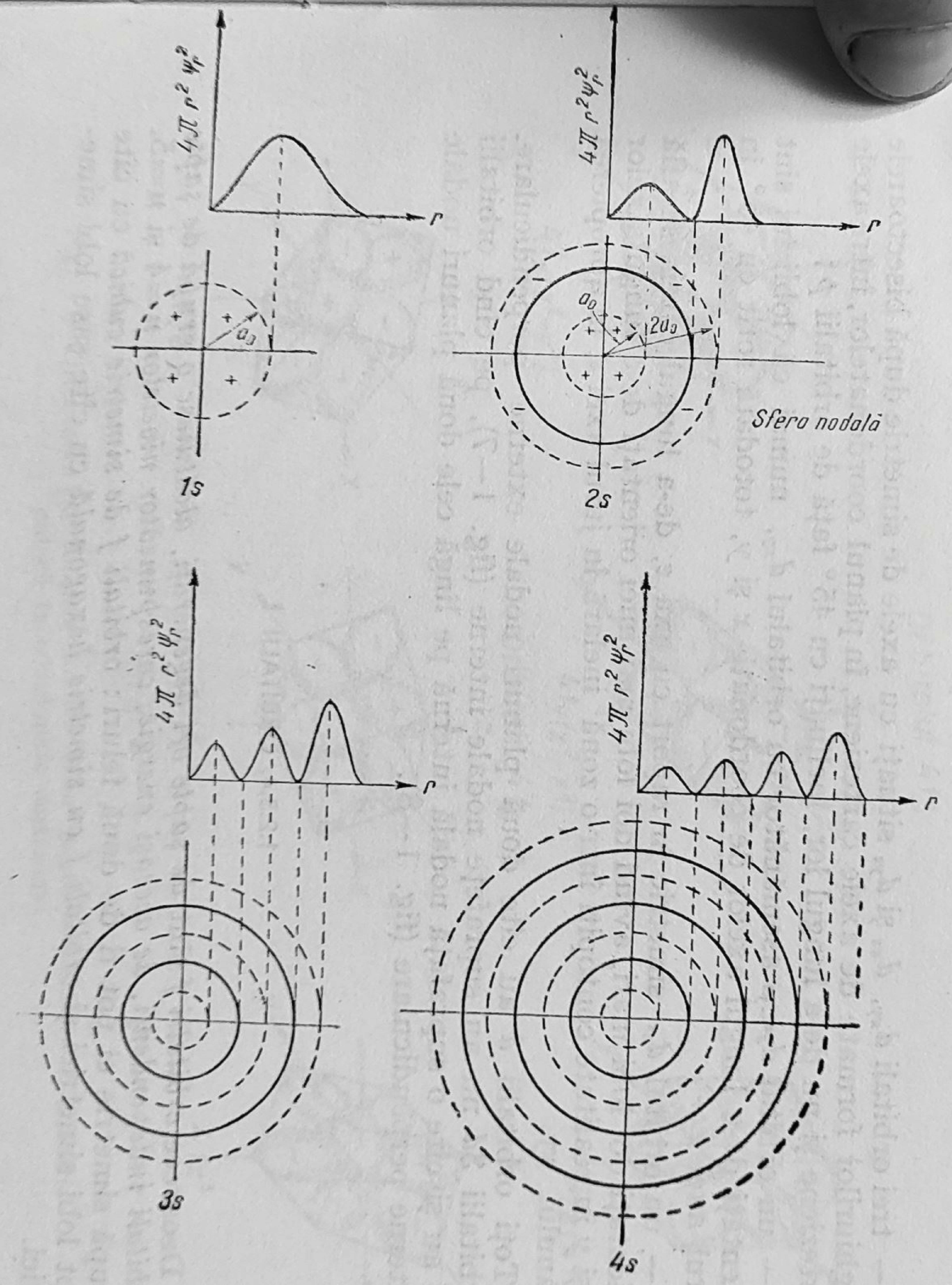

$4\pi r^2 \psi_r^2$
r
a_0
1s
a_0
$2a_0$
Sfera nodală
2s
3s
4s

Fig. 1.5 Reprezentarea în plan a norilor electronici în cazul orbitalilor 1s, 2s, 3s și 4s.

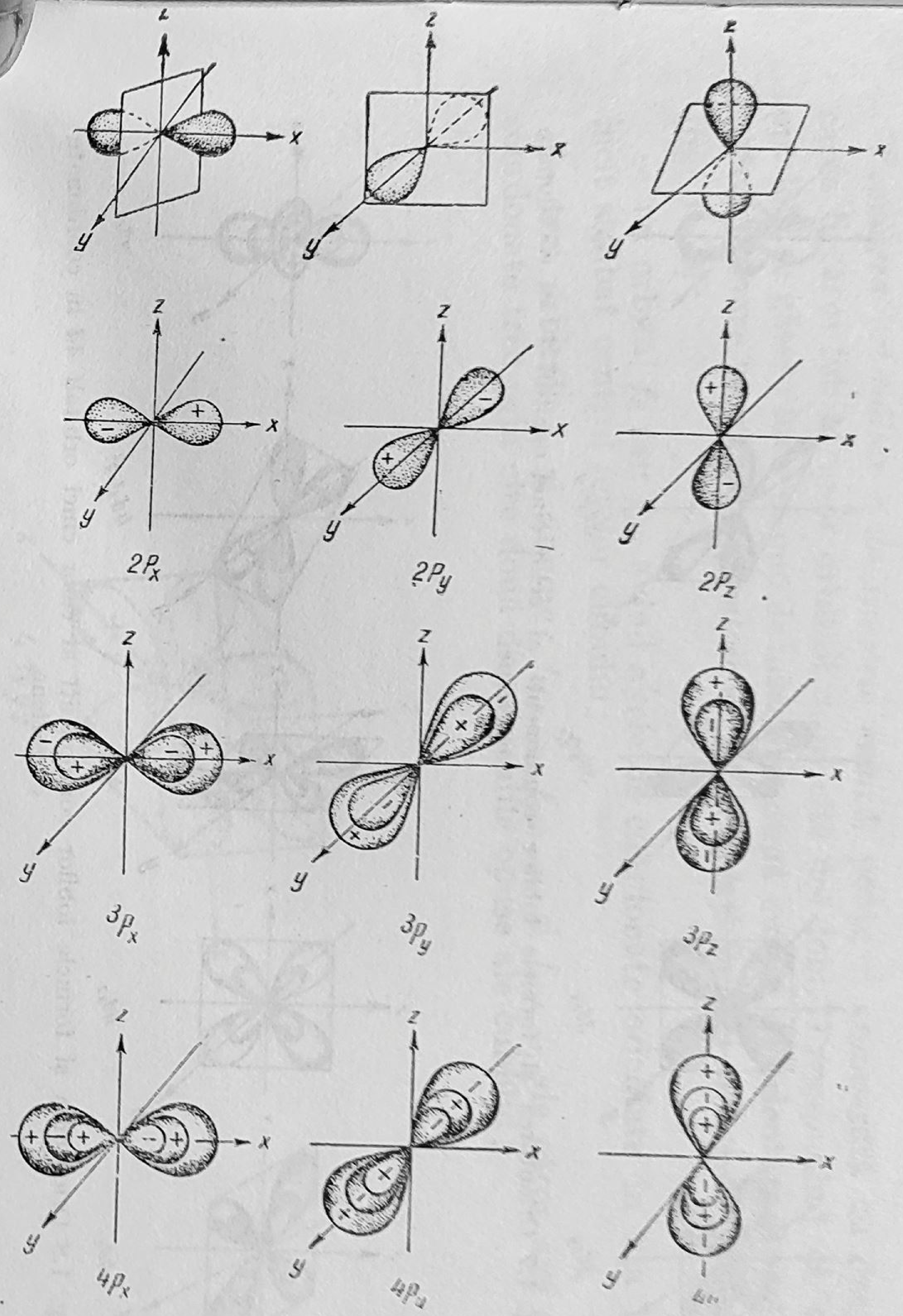

z
x
y
$2p_x$
$2p_y$
$2p_z$
$3p_x$
$3p_y$
$3p_z$
$4p_x$
$4p_y$
$4p_z$

Fig. 1.6 Orientarea și formele simetrice ale lobilor ce alcătuiesc orbitalii 2*p*, 3*p* și 4*p*, în coordonate carteziene.

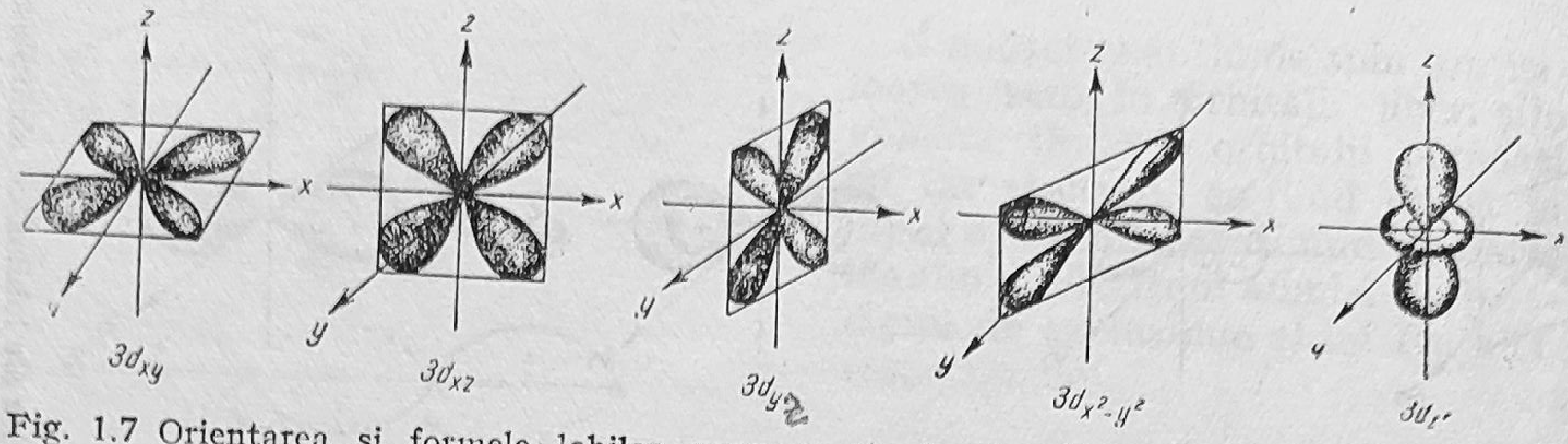


Fig. 1.7 Orientarea și formele lobilor componenți ai celor cinci orbitali 3d în coordonate carteziene.

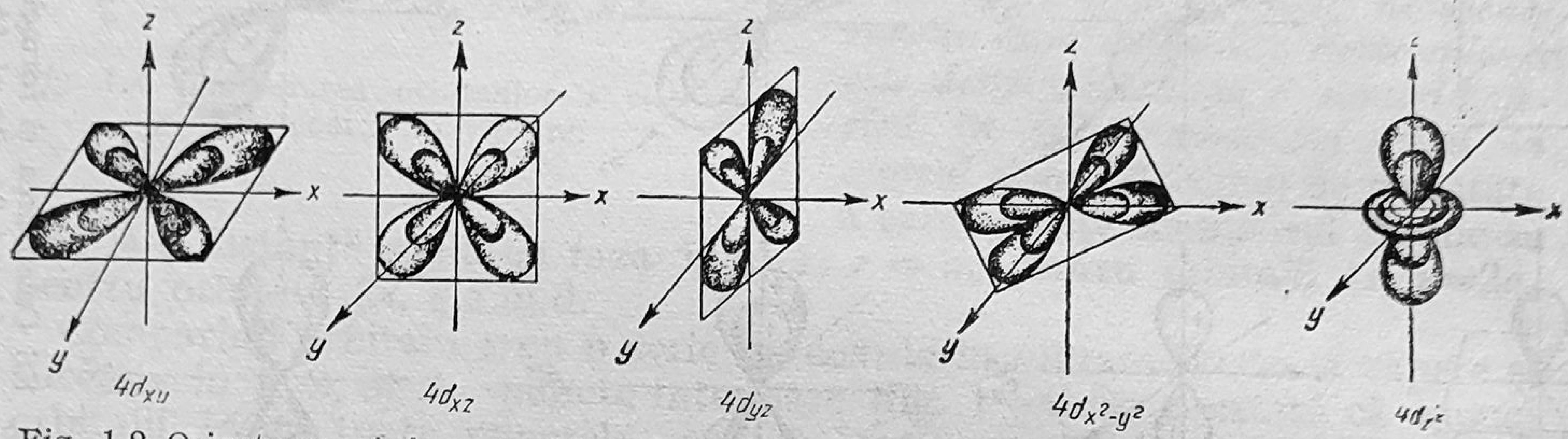


Fig. 1.8 Orientarea și formele lobilor componenți ai celor cinci orbitali 4d în coordonate carteziene.

— trei orbitali d_{xy}, d_{xz} și d_{yz} situați cu axele de simetrie după bisectoarele unghiurilor formate de axele carteziene, în planul coordonatelor, între axele carteziene și nu de-a lungul lor, înclinați cu 45° față de orbitalii p;

— un orbital $d_{x^2-y^2}$ asemănător cu orbitalul d_{xy}, numai că lobii lui sînt orientați de-a lungul axelor de coordonate x și y, totodată rotit cu 45° în jurul axei z;

— un orbital d_{z^2} simetric în raport cu axa z, de-a lungul căreia se află orientați doi lobi mari, avînd doi lobi mai mici orientați de-a lungul axelor x și y în realitate contopiți într-o zonă inelară în jurul axei z, în apropierea planului xy.

Toți orbitalii d au cîte două planuri nodale externe perpendiculare. Orbitalii 3d nu au suprafețe nodale interne (fig. 1—7), pe cînd orbitalii 4d au și cîte o suprafață nodală internă pe lîngă cele două planuri nodale externe perpendiculare (fig. 1—8).

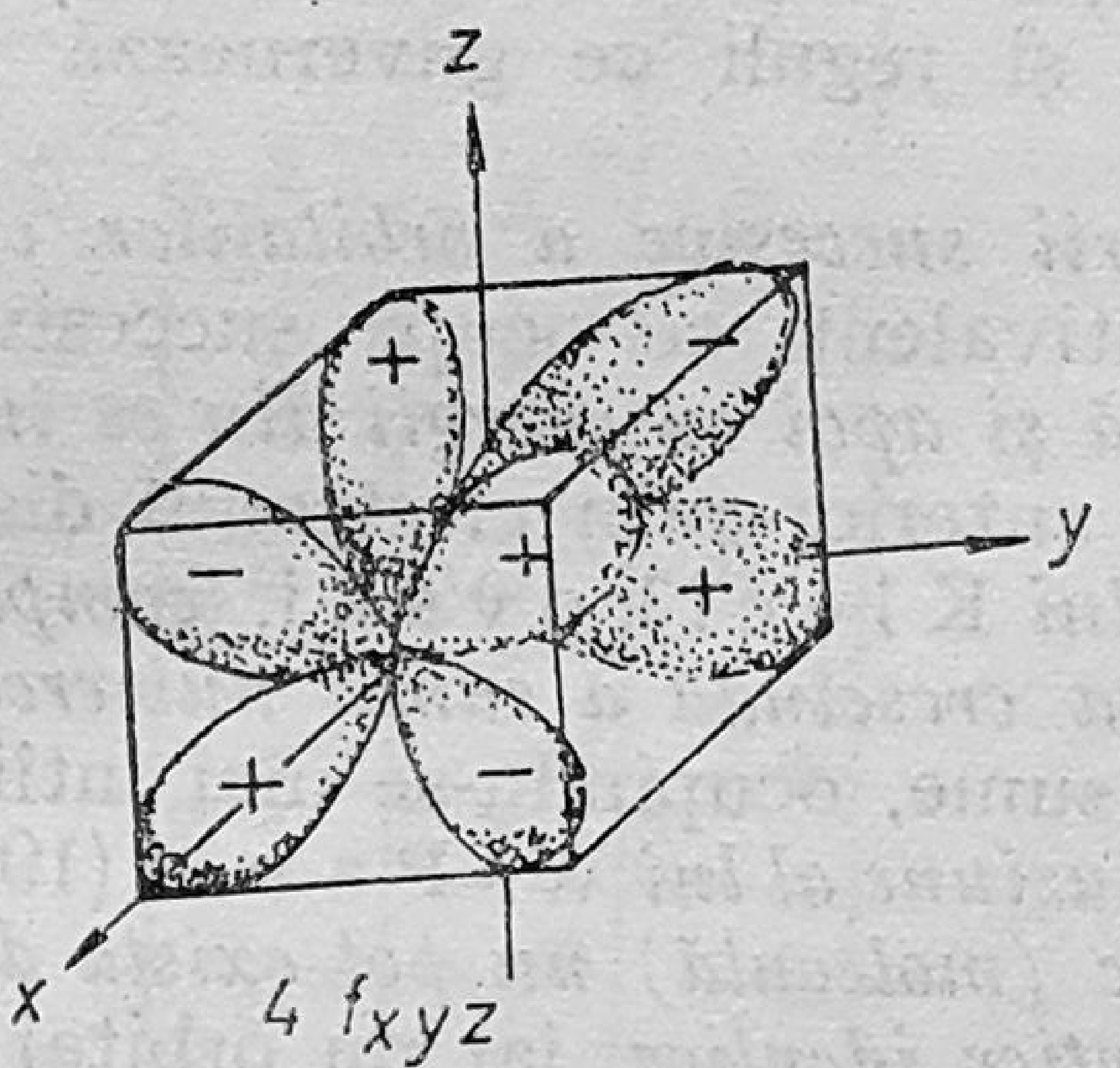
1.2.3.4. ORBITALII f

Deoarece *orbitalii f* sînt *de șapte ori degenerați, alcătuiesc o grupă de șapte orbitali independenți, de aceeași energie, corespunzător nivelelor* $n=4$ și $n=5$. După simetrie ei pot fi de două feluri: *orbitali f de simetrie cubică* cu cîte opt lobi simetrici și *orbitali f cu simetrie hexagonală* cu cîte șase lobi simetrici.

Formarea orbitalilor f de simetrie cubică, poate fi comparată cu despicarea fiecărui lob al unor orbitali *d*, în cîte doi lobi. Presupunînd că cei opt lobi se găsesc într-un cub de înscriere, după modul de orientare al axelor de coordonate, orbitalii *f* posibili se pot împărți în trei tipuri de orbitali (fig. 1—9):

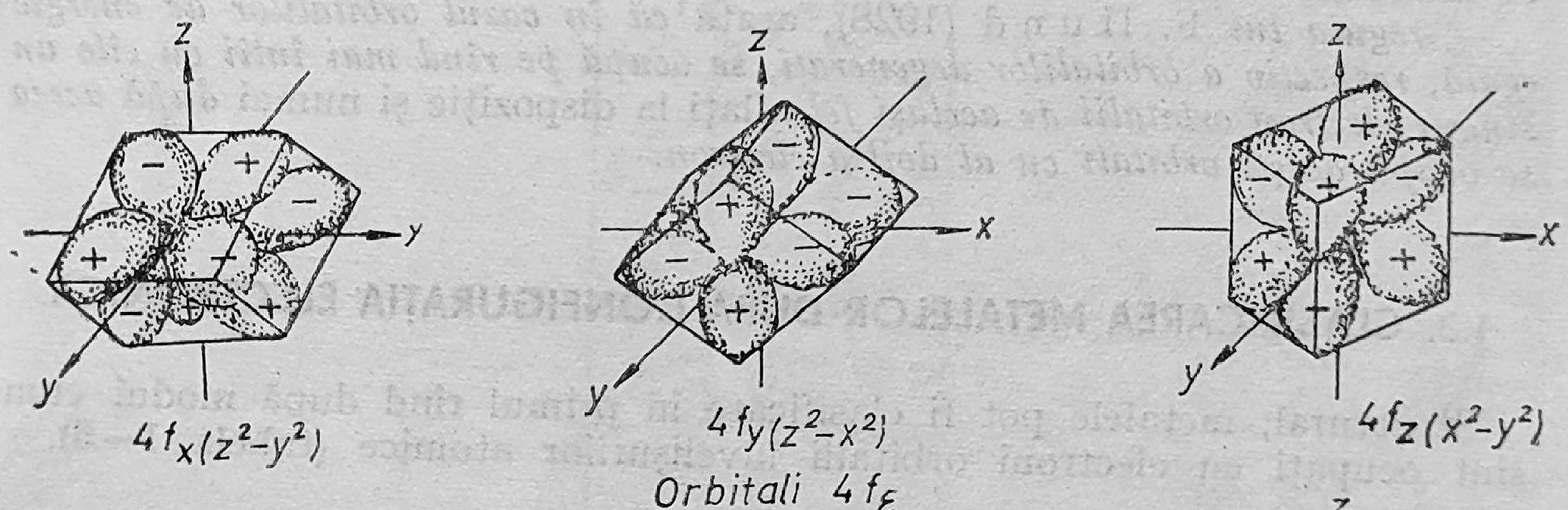
— un orbital f_β sau f_{xyz} avînd axele de coordonate orientate în așa fel încît străbat centrul fețelor cubului;

— trei orbitali f_ε și anume: $f_{x(z^2-y^2)}$, $f_{y(z^2-x^2)}$ și $f_{z(x^2-y^2)}$ ale căror axe de coordonate trec prin cîte două din muchiile opuse ale cubului;



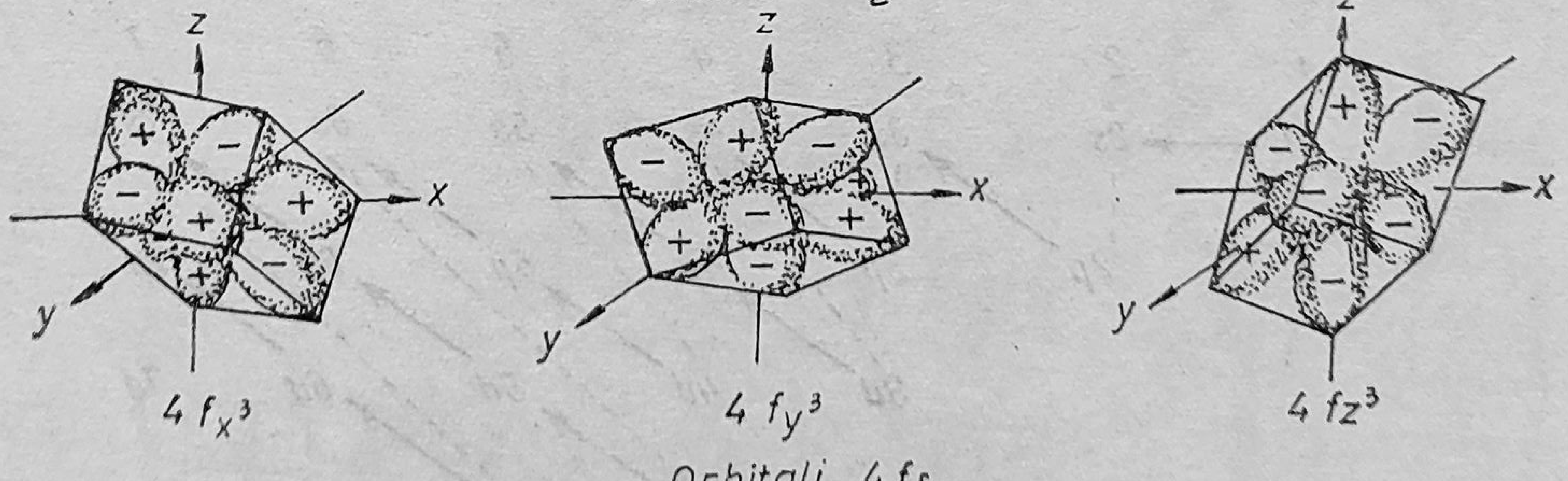
$4\,f_{xyz}$

Orbitalul $4f_\beta$



$4f_{x(z^2-y^2)}$ $4f_{y(z^2-x^2)}$ $4f_{z(x^2-y^2)}$

Orbitali $4f_\varepsilon$



$4\,f_{x^3}$ $4\,f_{y^3}$ $4\,f_{z^3}$

Orbitali $4f_\delta$

Fig. 1.9 Orientarea și formele lobilor celor șapte orbitali 4*f* de simetrie cubică în coordonate carteziene.

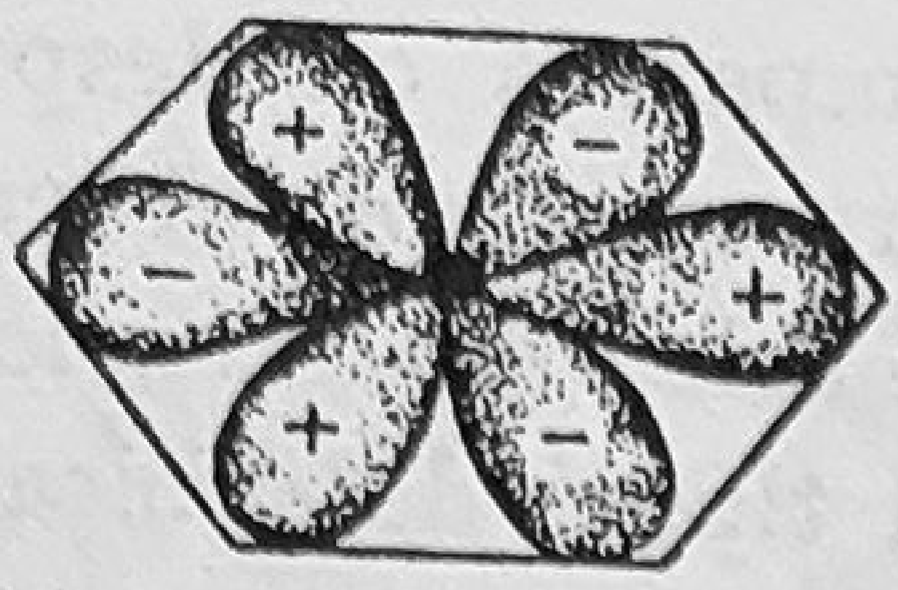


Fig. 1.10 Orbitalul $4f$ de simetrie hexagonală conținînd șase lobi.

— trei orbitali f_δ şi anume: f_{x^3}, f_{y^3} şi f_{z^3}, fiecare axă de coordonate trece prin cîte două colţuri opuse ale cubului.

Obținerea orbitalilor f de simetrie hexagonală poate fi comparată cu despicarea a numai doi lobi ai unui orbital *d*, rezultînd astfel un orbital cu şase lobi ce se înscriu într-un hexagon (fig. 1—10).

1.2.4. POPULAREA ORBITALILOR CU ELECTRONI

Explicarea configurațiilor electronice ale atomilor se poate face pe baza următoarelor principii şi reguli ce guvernează popularea orbitalilor cu electroni:

— *principiul ocupării succesive a orbitalilor cu electroni*, stabileşte că orbitalii atomilor multivalenţi se ocupă succesiv cu electroni, *mai intîi cei cu energie mai joasă şi apoi cu energii din ce în ce mai înalte*, un element diferind de elementul anterior prin electronul distinctiv (fig. 1—11);

— *pe baza regulii lui* Klecikovski, *completarea orbitalilor cu electroni are loc în ordinea crescîndă a sumei numerelor cuantice* $n + l$, în caz de egalitate a acestei sume, ocupîndu-se mai întîi orbitalii cu n mai mic;

— *principiul de excluziune al lui* W. Pauli (1925), precizează că *într-un atom sau sistem atomic (moleculă) nu pot exista doi sau mai mulți electroni cu toate numerele cuantice identice*, iar un orbital nu poate fi ocupat decît cu maximum doi electroni, ce trebuie să aibă spin opus (electroni cuplaţi);

— *regula lui* F. Hund (1928), arată *că în cazul orbitalilor de energie egală, respectiv a orbitalilor degeneraţi, se ocupă pe rînd mai întîi cu cîte un singur electron orbitalii de acelaşi fel* aflaţi la dispoziţie şi numai *după aceea se ocupă aceşti orbitali cu al doilea electron.*

1.3. CLASIFICAREA METALELOR DUPĂ CONFIGURAŢIA ELECTRONICĂ

Structural, metalele pot fi clasificate în primul rînd după modul cum sînt ocupaţi cu electroni orbitalii învelişurilor atomice (tabela 1—6).

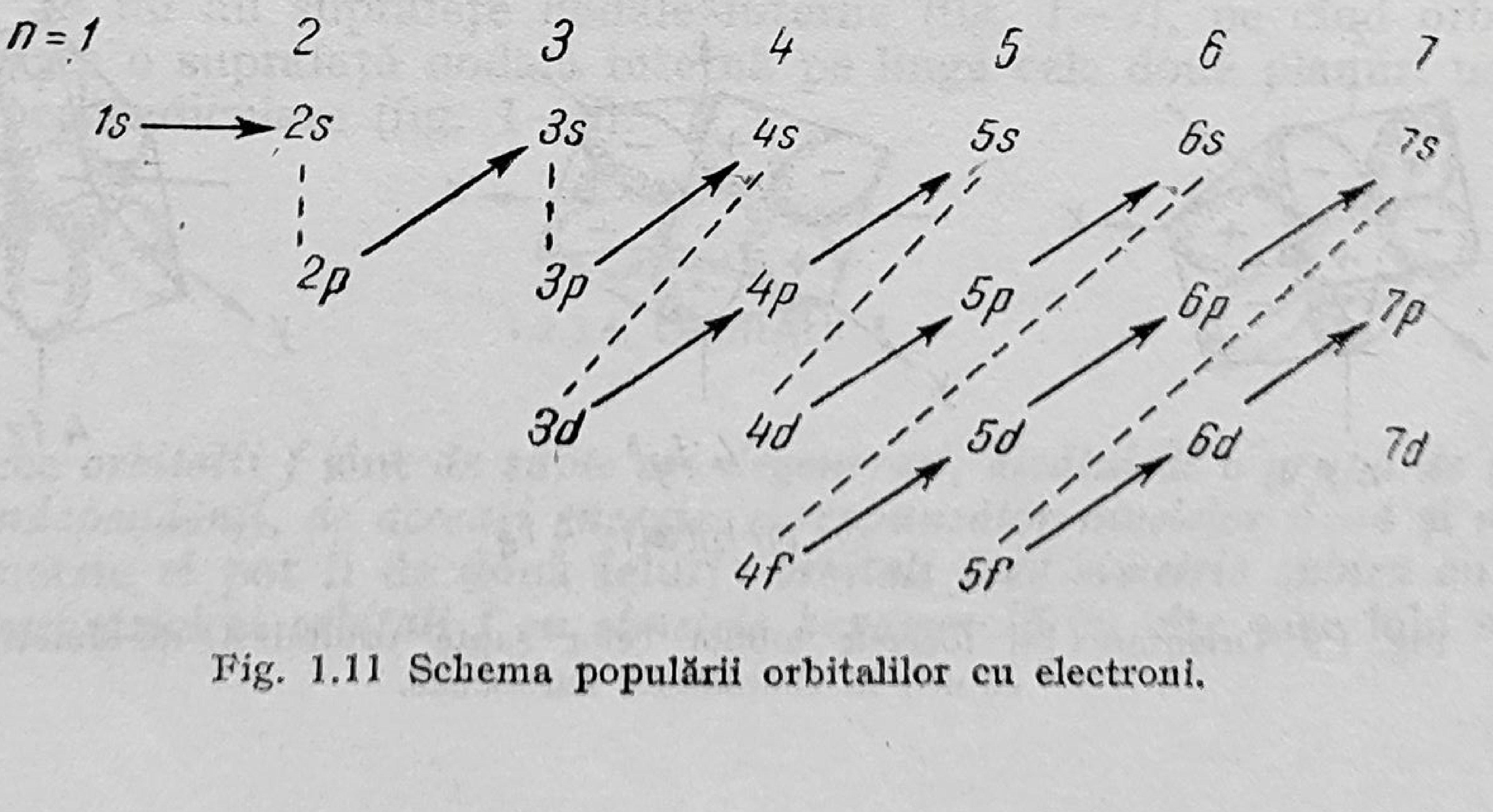


Fig. 1.11 Schema populării orbitalilor cu electroni.

Tabela 1—6

Ordinea ocupării orbitalilor atomici cu electroni

1s	1 H 1	2 He 2
2s	3 Li 1	4 Be 2
3s	11 Na 1	12 Mg 2
4s	19 K 1	20 Ca 2
5s	37 Rb 1	38 Sr 2
6s	55 Cs 1	56 Ba 2
7s	87 Fr 1	88 Ra 2

3d	21 Sc 1	22 Ti 2	23 V 3	24 Cr 5	25 Mn 5	26 Fe 6	27 Co 7	28 Ni 8	29 Cu 10	30 Zn 10
4d	39 Y 1	40 Zr 2	41 Nb 4	42 Mo 5	43 Tc 6	44 Ru 7	45 Rh 8	46 Pd 10	47 Ag 10	48 Cd 10
5d	57 La 1	72 Hf 2	73 Ta 3	74 W 4	75 Re 5	76 Os 6	77 Ir 7	78 Pt 9	79 Au 10	80 Hg 10
6d	89 Ac 1									

2p	5 B 1	6 C 2	7 N 3	8 O 4	9 F 5	10 Ne 6
3p	13 Al 1	14 Si 2	15 P 3	16 S 4	17 Cl 5	18 Ar 6
4p	31 Ga 1	32 Ge 2	33 As 3	34 Se 4	35 Br 5	36 Kr 6
5p	49 In 1	50 Sn 2	51 Sb 3	52 Te 4	53 I 5	54 Xe 6
6p	81 Tl 1	82 Pb 2	83 Bi 3	84 Po 4	85 At 5	86 Rn 6

4f	58 Ce 2	59 Pr 3	60 Nd 4	61 Pm 5	62 Sm 6	63 Eu 7	64 Gd 7	65 Tb 9	66 Dy 10	67 Ho 11	68 Er 12	69 Tm 13	70 Yb 14	71 Lu 14

5f	90 Th 0	91 Pa 2	92 U 3	93 Np 4	94 Pu 6	95 Am 7	96 Cm 7	97 Bk 8	98 Cf 10	99 Es 11	100 Fm 12	101 Md 13	102 No 14	103 Lr 14

1.3.1. METALELE DIN GRUPELE PRINCIPALE

Cele 22 de metale componente ale grupelor principale, conțin electronul distinctiv într-un orbital s sau p al învelișului exterior:

Metalele din grupele I*A* și II*A*, cu excepția Li și Be, au configurațiile electronice ale ultimului înveliș de tipul:

— $np^6(n+1)s^1$ metalele alcaline: $_{11}$Na, $_{19}$K. $_{37}$Rb, $_{55}$Cs, $_{87}$Fr;

— $np^6(n+1)s^2$ metalele alcalino-pămîntoase: $_{12}$Mg, $_{20}$Ca, $_{38}$Sr, $_{56}$Ba, $_{88}$Ra.

Configurațiile litiului și a beriliului sînt de tipul $2s^1$ respectiv $2s^2$.

Metalele din grupele III *A*—VI *A* se deosebesc de celelalte prin configurații electronice de tipul:

— ns^2p^1 — pentru $_{13}$Al, $_{31}$Ga, $_{49}$In, $_{81}$Tl;

— ns^2p^2 — pentru $_{32}$Ge, $_{50}$Sn, $_{82}$Pb;

— ns^2p^3 — pentru $_{51}$Sb, $_{83}$Bi;

— ns^2p^4 — pentru $_{84}$Po.

1.3.2. METALELE DIN GRUPELE SECUNDARE

Un număr de 60 de metale amplasate în subgrupele sistemului periodic, după structură alcătuiesc două grupe importante: *metalele tranziționale d* împreună cu metalele din grupa II *B* și *metalele tranziționale f*.

Metalele tranziționale d, cuprind elementele din grupele III *B*—VII *B*, cele din grupa VIII-*a* și metalele din grupa I*B*, avînd electronul distinctiv situat într-un orbital $(n-1)d$ și configurația învelișului electronic exterior de forma generală: $(n-1)d^{1-10}ns^2$. Metalele din grupa II *B*, deși nu sînt metale tranziționale veritabile, datorită orbitalilor $(n-1)\,d$ complet ocupați, deci cu structură $d^{10}s^2$, se studiază împreună cu elementele tranziționale, mai ales din cauza proprietăților asemănătoare de a forma combinații coordinative.

Elementele tranziționale din perioadele 1—7, împreună cu cele din subgrupa zincului, alcătuiesc trei serii de cîte 10 elemente și începutul unei a patra serii reprezentată deocamdată prin actiniu și elementul 104:

— *seria I-a:* [Ar]$3d^{1-10}$ $4s^2$: $_{21}$Sc, $_{22}$Ti, $_{23}$V, $_{24}$Cr, $_{25}$Mn, $_{26}$Fe, $_{27}$Co, $_{28}$Ni, $_{29}$Cu, $_{30}$Zn;

— *seria II-a:* [Kr] $4d^{1-10}5s^2$: $_{39}$Y, $_{40}$Zr, $_{41}$Nb, $_{42}$Mo, $_{43}$Tc, $_{44}$Ru, $_{45}$Rh, $_{46}$Pd, $_{47}$Ag, $_{48}$Cd;

— *seria III-a:* [Xe] $4f^{1-14}5d^{1-10}6s^2$: $_{57}$La, $_{72}$Hf, $_{73}$Ta, $_{74}$W, $_{75}$Re, $_{76}$Os, $_{77}$Ir, $_{78}$Pt, $_{79}$Au, $_{80}$Hg;

— *seria IV-a:* [Rn] $6d^{1-10}7s^2$: $_{89}$Ac, 104.

Metalele tranziționale f, conțin electronul distinctiv într-un orbital $(n-2)\,f$, iar configurația electronică „ideală" a stratului valențial este de forma: $(n-2)f^{1-14}$ $(n-1)$ d^1ns^2 și cuprind două serii analoage a cîte 14 elemente:

— *lantanidele* cu configurația electronică generală de forma:

[Xe] $4f^{1-14}\,5d^1 6s^2$: $_{58}$Ce, $_{59}$Pr, $_{60}$Nd, $_{61}$Pm, $_{62}$Sm, $_{63}$Eu, $_{64}$Gd, $_{65}$Tb, $_{66}$Dy, $_{67}$Ho, $_{68}$Er, $_{69}$Tm, $_{70}$Yb, $_{71}$Lu;

— *actinidele* cu configurația electronică generală de forma:

[Rn] $5f^{1-14}6d^1 7s^2$: $_{90}$Th, $_{91}$Pa, $_{92}$U, $_{93}$Np, $_{94}$Pu, $_{95}$Am, $_{96}$Cm, $_{97}$Bk, $_{98}$Cf, $_{99}$Es, $_{100}$Fm, $_{101}$Md, $_{102}$No, $_{103}$Lr.

1.4. STAREA METALICĂ

1.4.1. ELECTRONI LIBERI ÎN METALE

O serie de proprietăți ale metalelor cum sînt *luciul metalic, opacitatea, emisia termoelectronică, paramagnetismul, feromagnetismul,* dar mai ales *înalta conductibilitate electrică* și *termică*, nu puteau fi explicate, decît admițînd *existența în structura lor a unui număr mare de electroni liberi*, capabili să se miște în voie. În 1898 E. Rieche, elaborează teoria conform căreia *în metale există electroni liberi ce se pot deplasa între spațiile dintre atomi*, teorie completată ulterior cu altele ce au contribuit la dezvoltarea și întregirea cunoștințelor actuale cu privire la starea metalică și la natura legăturilor chimice.

După P. Drude (1900) și H. L. Lorenz (1916), *metalele constau din rețele cristaline alcătuite din atomi sau ioni pozitivi, scufundate într-un gaz de electroni liberi foarte mobili, ce se deplasează în toate sensurile în mod dezordonat.* Totodată s-a aplicat electronilor liberi din metale, teoria cinetică a gazelor. Dintre dificultățile întîmpinate de această teorie, cea mai importantă a fost imposibilitatea calculării căldurii specifice a metalelor conform regulii lui Dulong și Petit.

1.4.2. BENZI DE ENERGIE ÎN METALE

A. Sommerfeld, F. Bloch, E. Fermi și L. Brillouin dau *noi interpretări teoriei metalelor prin aplicarea metodei orbitalilor moleculari.* Spre deosebire de atomii liberi ai căror electroni sînt distribuiți într-un număr limitat de nivele de energie sau orbitali, respectînd principiul lui Pauli și regula lui Hund, în cazul metalelor compacte, cristalizate într-un anumit tip de rețea, numai electronii interiori ocupă orbitali distincți, pe cînd cei exteriori ai tuturor atomilor se contopesc într-o grupă de orbitali complet delocalizați. Prin aceasta, electronii valențiali devin comuni cristalului metalic, nemai aparținînd unui singur atom sau perechi de atomi (fig. 1—12). Energiile lor alcătuiesc o grupă de energie mai largă foarte apropiată, numită *bandă de energie*, situată în jurul atomilor.

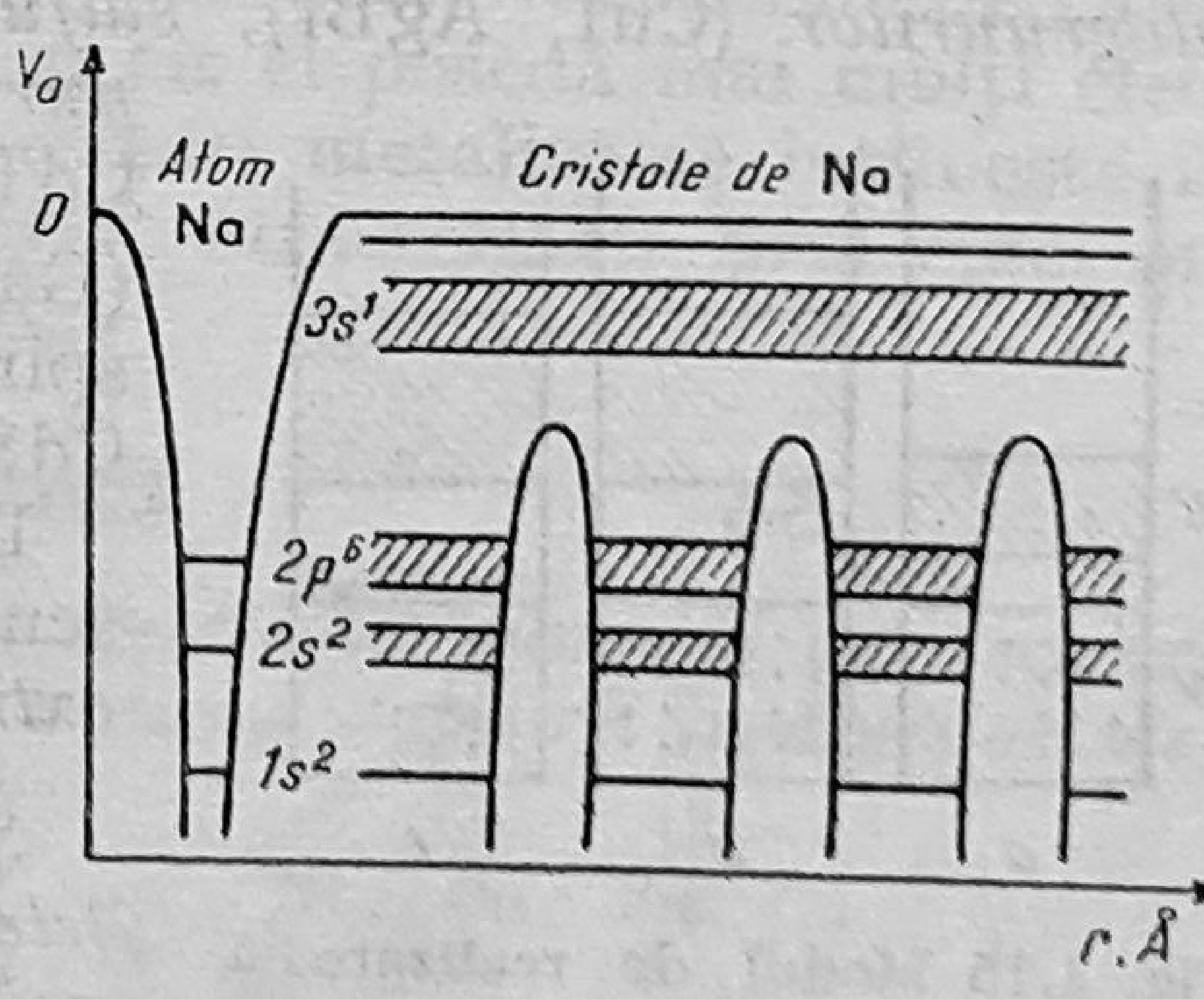


Fig. 1.12 Compararea nivelelor de energie din atomul de sodiu cu cele corespunzătoare unui cristal de sodiu.

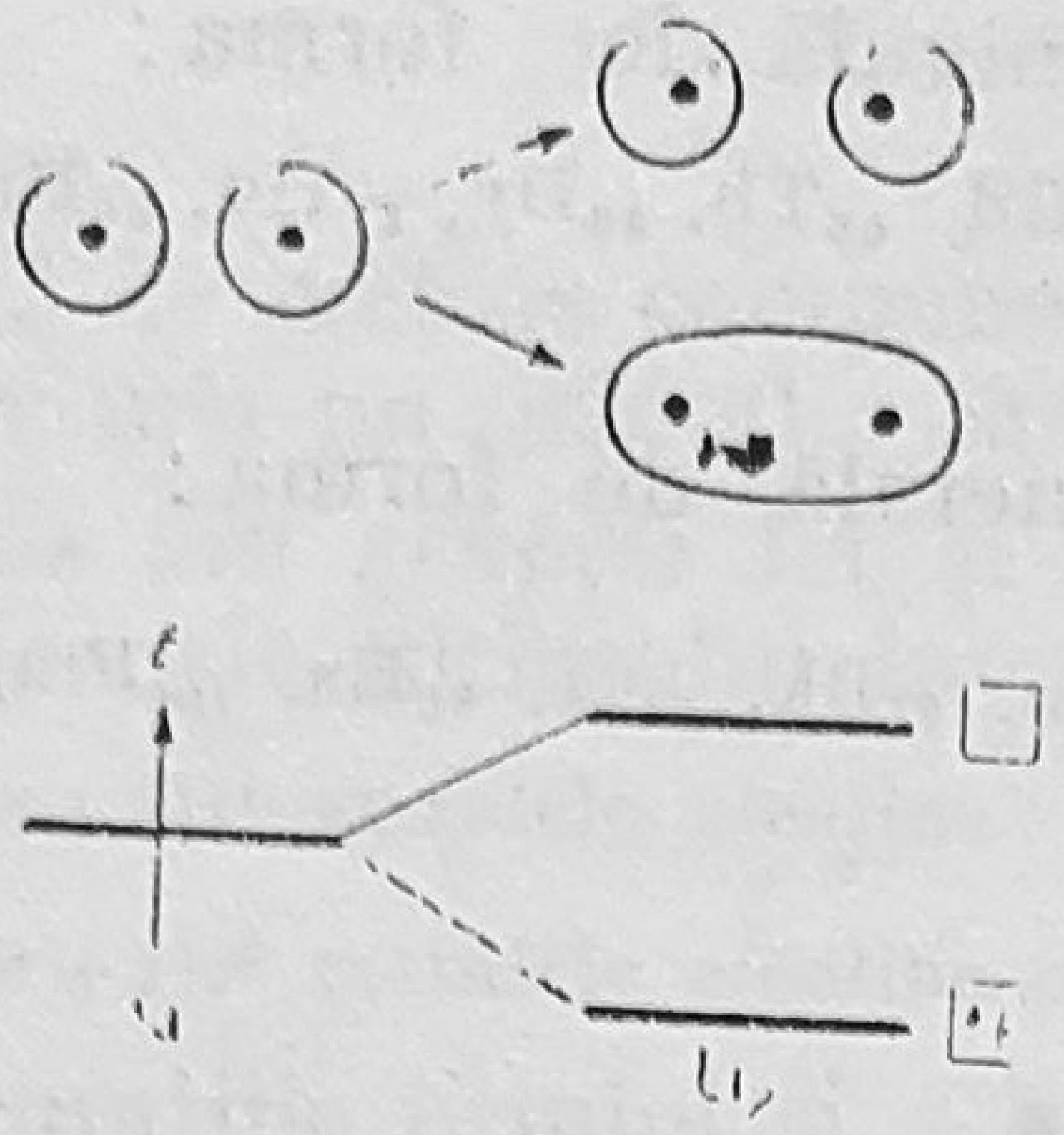


Fig. 1.13 Formarea orbitalilor moleculari și schimbarea de energie corespunzătoare Li_2.

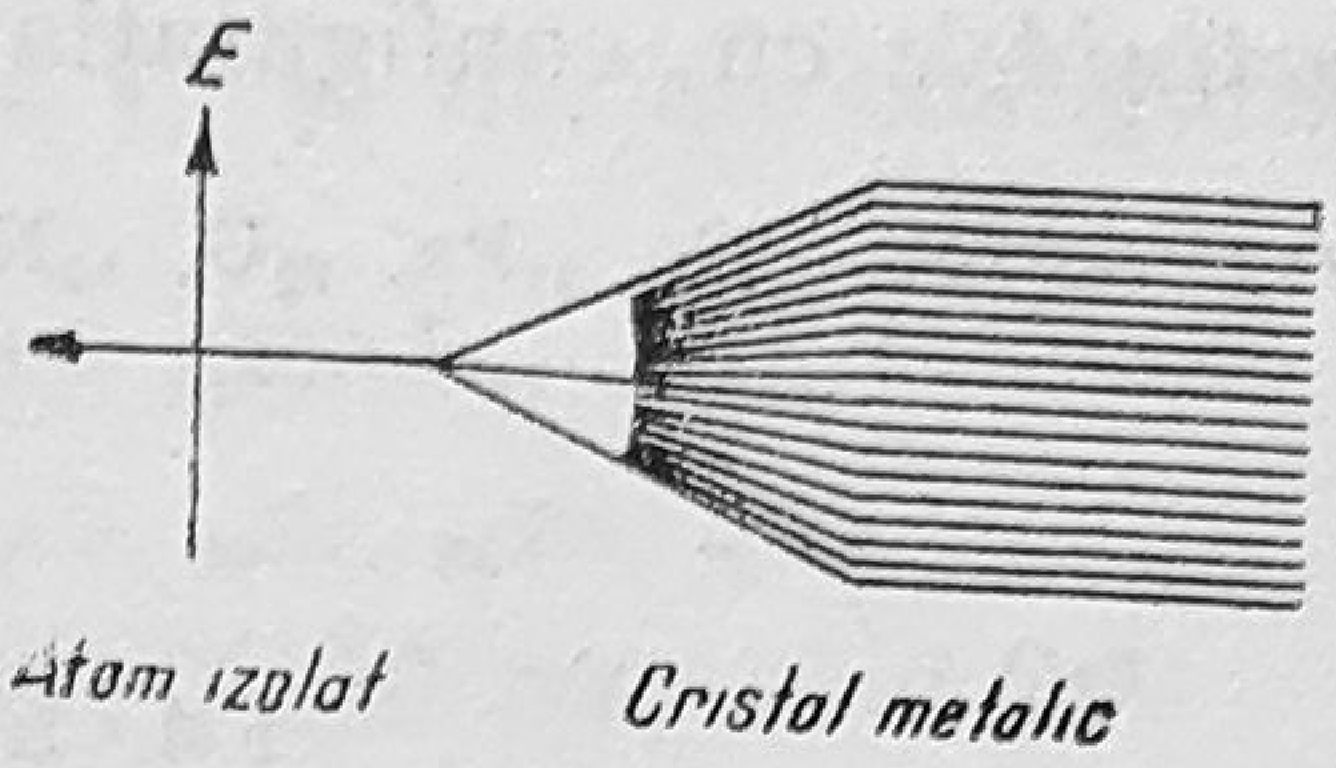


Fig. 1.14 Comportarea energiei orbitalilor valențiali ai litiului în cazul formării unui cristal metalic.

De exemplu, la formarea Li_2 plecînd de la doi atomi de litiu, prin unirea lor nivelele de energie ale electronilor 2*s*, se divid în două noi nivele reprezentate de $\sigma 2s$ și $\sigma^* 2s$, corespunzător orbitalilor moleculari de legătură și antilegătură (fig. 1—13). Figura 1—14 redă comportarea energiilor orbitalilor valențiali de litiu în cazul obținerii unui cristal metalic, plecînd de la numeroși atomi izolați. Pentru *N* atomi vor rezulta *N* orbitali moleculari prin contopirea numai a orbitalilor 2*s*, energiile lor constituind o bandă de niveluri foarte apropiate.

1.4.3. APLICAREA TEORIEI ZONELOR LA SEMICONDUCTORI

Substanțele solide cu conductibilitate intermediară metalelor și izolatorilor, avînd o lărgime a zonei interzise mai mică de 3 eV, se numesc *semiconductori*.

Proprietățile lor electrice depind de temperatură, iluminare, presiune, cîmpuri electrice și magnetice, etc. Din grupa semiconductorilor fac parte numeroase substanțe printre care:

— *elemente metalice și nemetalice* (B, C, Si, Ge, Sn, P, As, S, Se, Te,...)

— *combinații din clasele oxizilor* (CuO, Cu_2O, UO_2, PbO_2, ZnO, CdO), *halogenurilor* (CuI, AgBr), *sulfurilor* (Ag_2S, CuS, PbS, ZnS, CdS), *selenurilor* (ZnSe, CdSe, PbSe), *telururilor* (ZnTe, CdTe), *fosfurilor* (AlP, GaP), *arsenurilor* (GaAs), *oxizilor dubli* de forma $M^{II}M_2^{III}O_4$ — spineli; *compuși intermetalici* (AlSb, InSb, CdSb), etc.

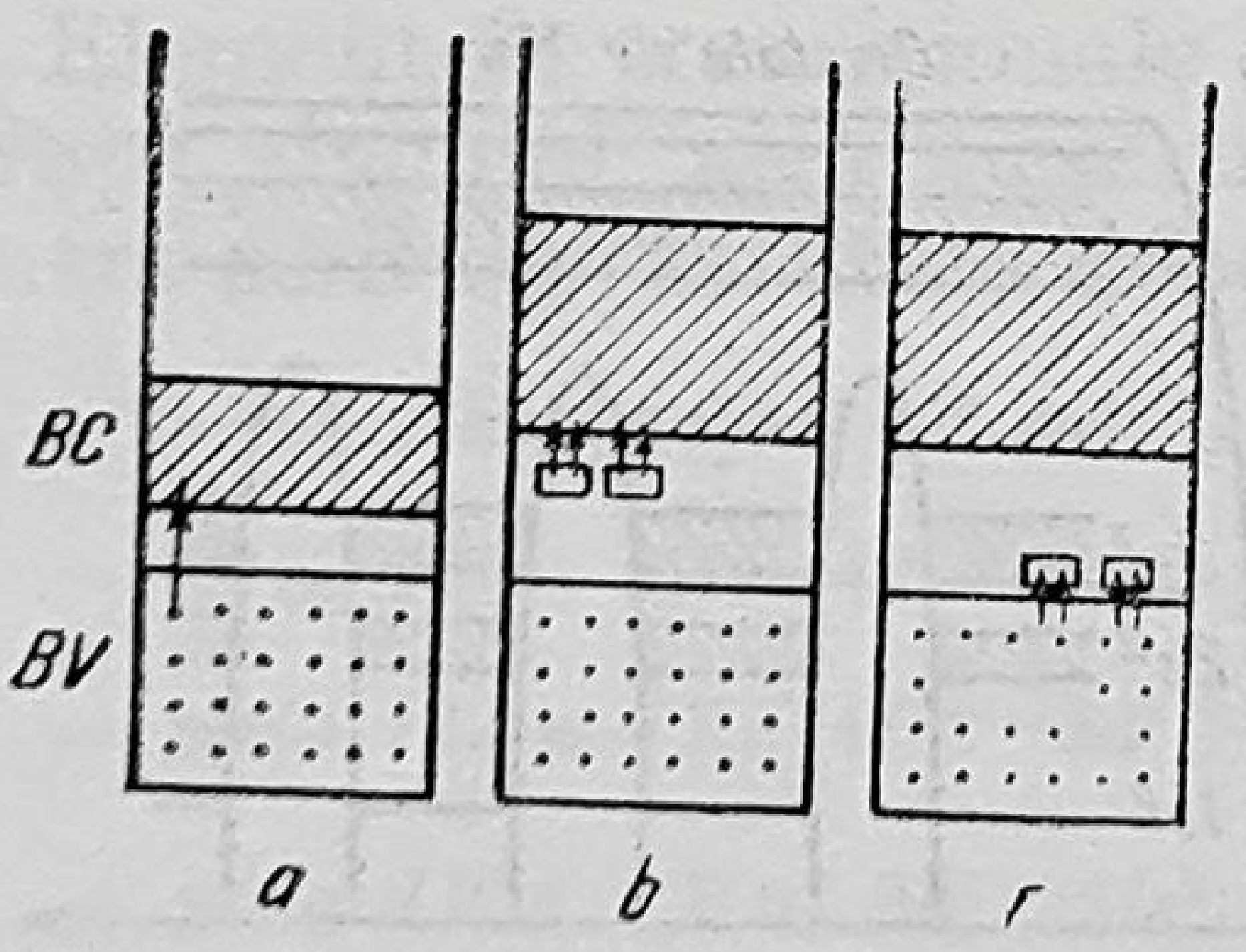


Fig. 1.15 Modul de realizare a conductivității la semiconductori: *a* — intrinseci; *b* — extrinseci de tip *n*; *c* — extrinseci de tip *p*; *B.C.* — bandă de conducție; *B.V.* — bandă de valență.

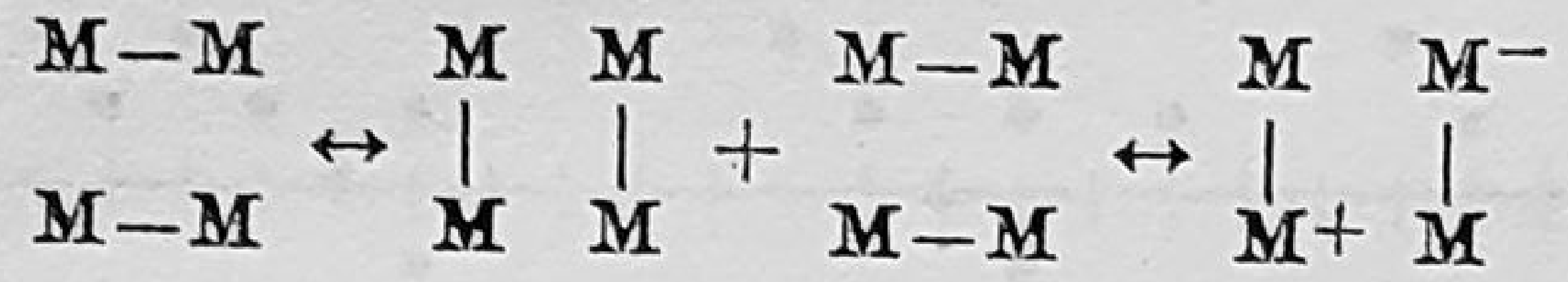
După modul de realizare a conductivității, semiconductorii se împart în *intrinseci* și *extrinseci*.

Semiconductori intrinseci se numesc, substanțele pure a căror conductivitate electrică este asigurată de mișcarea electronilor din zona de conducție și a golurilor din zona de valență (fig. 1.15).

Semiconductori extrinseci, se numesc *substanțele cu conductivitate mărită în urma unui adaus de impurități, pe baza unor procedee foarte diferite* și se împart în *semiconductori de tip n* (donori de electroni) și *semiconductori de tip p* (acceptori de electroni). Semiconductorii de *tip n* se caracterizează prin aceea că atomii impurităților au nivele donoare situate în apropierea benzii de conducție, putînd furniza electroni acesteia, pe cînd semiconductorii de *tip p*, conțin atomi de impurități cu nivele acceptoare situate în apropierea benzii de valență, capabili să primească electroni.

1.4.4. TEORIA LEGĂTURII METALICE A LUI PAULING

Folosind metoda aplicată la studiul legăturii de valență și pornind de la tipul de legătură covalentă, apropiat legăturii metalice prin faptul că orbitalii atomilor vecini se întrepătrund ca în covalențe, L. Pauling (1938), dezvoltă teoria legăturii metalice pe baza fenomenului de rezonanță. *Conform teoriei lui* Pauling, *între atomii metalelor în rețea, se stabilesc legături de doi electroni ce nu sînt fixe, desfăcîndu-se și refăcîndu-se permanent, în cristalul metalic existînd o rezonanță între structuri de tip covalent și ionic*:



$$\begin{array}{c} M-M \\ M-M \end{array} \leftrightarrow \begin{array}{cc} M & M \\ | & | \\ M & M \end{array} + \begin{array}{c} M-M \\ M-M \end{array} \leftrightarrow \begin{array}{cc} M & M^- \\ | & | \\ M^+ & M \end{array} \qquad (1-20)$$

În realitate, repartiția electronilor între aceste structuri este dată de o valoare intermediară dintr-un număr imens de posibilități. Motivul principal al nerealizării de covalențe adevărate în rețelele metalice, se datorește numărului foarte mic de electroni nevoiți să se distribuie egal, statistic, între toți atomii cristalului metalic. Privită din acest punct de vedere, *legătura metalică trebuie înțeleasă ca o legătură ce se exercită între un număr mare de centre pozitive și electronii valențiali relativ independenți, fiind caracterizată de faptul că ea nu este nici saturată, nici orientată, nici localizată.*

Altfel spus, *metalul poate fi considerat ca un aranjament geometric de nuclee cufundate într-o „mare de electroni" valențiali mobili, plasați în orbitali moleculari nelocalizați*, această „mare de electroni" fiind cauza coeziunii metalelor și a proprietăților termice, electrice și mecanice. Lipsa de orientare a legăturii determină ionii să adopte pozițiile cele mai sărace în energie, favorizînd formarea structurilor cele mai compacte, conferind metalelor și o anumită plasticitate. Numărul de legături metalice realizabile de către atomii unui metal, este cu atît mai mare, cu cît el posedă mai mulți electroni valențiali. Cel mai mare număr de legături metalice se întîlnește la elementele tranziționale din grupele VI—VIII, caracterizate prin cinci orbitali *d* ocupați fiecare prin cîte un electron.

1.4.5. VALENȚA METALICĂ

După L. Pauling, *valența metalică se referă la numărul de electroni puși la dispoziția întregii rețele cristaline în vederea stabilirii legăturilor metalice*, putînd lua valori cuprinse între 1—6:

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	5	4	3

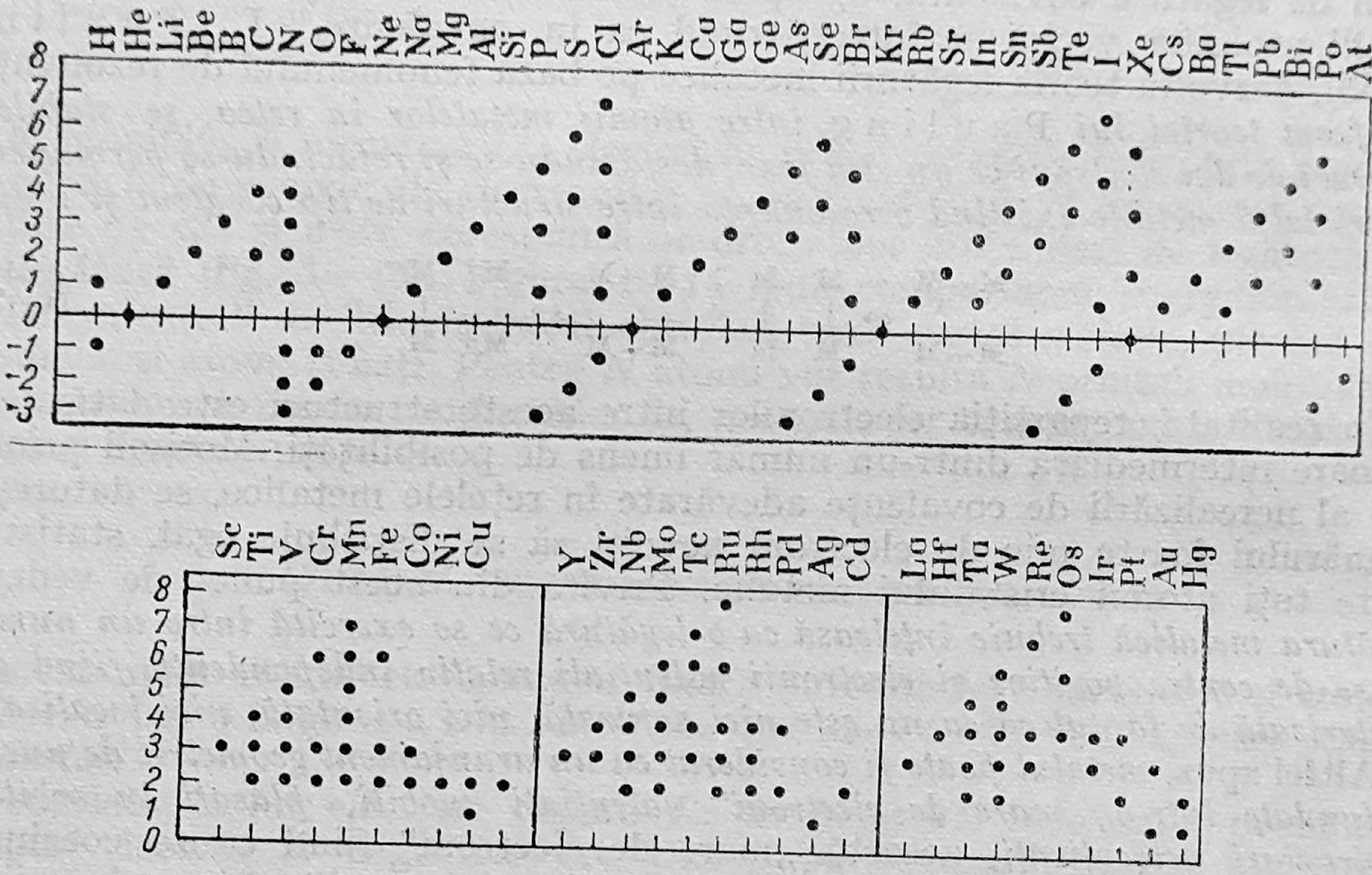
Valența metalică caracterizează coeziunea metalelor, crescînd cu numărul de legături metalice.

1.5. STĂRILE DE OXIDARE

În general există o *legătură simplă între stările de oxidare ale metalelor și configurațiile electronice caracteristice straturilor atomice.* Numeroase stări de oxidare, corespund tendinței atomilor de a pierde sau cîștiga electroni pentru a rezulta cel puțin în primă aproximație, o configurație electronică de „strat saturat” de tip ns^2p^6 sau nd^{10}. Această tendință este în particular netă la metalele alcaline și alcalino-pămîntoase (tabela 1—7).

Tabela 1—7

Stările de oxidare ale elementelor



În grupa III*A*, configurația electronică valențială a atomilor de Al, Ga, In, Tl fiind ns^2np^1, pentru a trece în stări de oxidare *3+*, atomii respectivi pierd trei electroni, astfel că ionii rezultați vor avea configurații de tipul $(n-1)\ s^2\ (n-1)\ p^6$ sau $(n-1)d^{10}$, corespunzătoare subnivelurilor atomice. În același timp indiu și taliu manifestă tendința și pentru starea de oxidare *1+* prin pierderea unui singur electron *p*, configurația ionilor de In^+ și Tl^+ fiind de tip ns^2.

La elementele grele din grupele IV*A* și V*A*, stările de oxidare sînt determinate de pierderea electronilor np și reținerea electronilor ns^2. De exemplu Ge, Sn și Pb cu configurații de tip ns^2np^2 pot să apară în două stări de oxidare *2+* și *4+*. La fel Sb și Bi cu configurații ns^2np^3 formează compuși în stările de oxidare *3+* și *5+*.

Metalele tranziționale propriu-zise, se caracterizează prin faptul că avînd electronii distinctivi situați în orbitalii *d*, prezintă mai multe stări de oxidare. Valorile maxime observate la subgrupele Ti, V, Cr și Mn corespund pierderii sau punerii în comun în legături, a tuturor electronilor în exces, în raport cu configurația de gaz inert. Membrii familiei scandiului avînd configurația de tip $(n-1)\ d^1ns^2$, în majoritatea cazurilor acceptă treapta $3+$, spre deosebire de elementele tranziționale cu nivele *d* ocupate pe jumătate, ce pot atinge cu ușurință treapta maximă corespunzătoare cu numărul subgrupei. Totodată, la elementele dispunînd de mai mult de cinci electroni **3*d***, cum este cazul la fier, cobalt și nichel, stările de oxidare mai ridicate decît $2+$ și $3+$ sînt rare. De altfel la fier, cobalt și nichel, chiar și la cupru și zinc, toate stările de oxidare sînt inferioare celor corespunzătoare din punct de vedere teoretic pierderii tuturor electronilor *s* și *d*.

La metalele din subgrupe se mai constată că stările de oxidare ridicate, sînt cu atît mai caracteristice cu cît numărul atomic este mai mare. De exemplu, dacă la titan sînt importante toate stările de oxidare $2+$, $3+$, $4+$, chimia zirconiului și hafniului aproape se limitează la valoarea $4+$. De asemenea, cromul formează compuși importanți în toate stările de oxidare de la $2+$ la $6+$ iar manganul de la $2+$ la $7+$. Homologii lor inferiori Mo, W respectiv Tc și Re dau cele mai stabile și reprezentative combinații în treptele maxime $6+$ și $7+$.

2

STRUCTURA CRISTALINĂ A METALELOR ŞI COMPUŞILOR LOR

2.1. GENERALITĂŢI

Fiind bine cunoscute cele trei stări de agregare ale materiei : gaz, lichid, solid, în studiul chimiei metalelor reţine atenţia starea solidă, în cadrul căreia substanţele se pot prezenta amorfe, dar mai ales cristaline.

Substanţele amorfe (grec amorphos = fără formă) nu posedă forme geometrice proprii, fiind în mod normal izotrope şi aşezate fără orientare şi periodicitate. Neavînd un punct de topire constant se comportă ca lichide subrăcite cu viscozitate mare, iar topite curg.

Substanţele cristaline sînt corpuri solide omogene, în mod normal anizotrope, cu structură internă regulată avînd particulele componente dispuse într-o reţea spaţială, iar la exterior prezentînd forme geometrice vizibile macroscopic sau microscopic. Totodată ele se caracterizează prin existenţa unei temperaturi determinate şi nete de trecere în stare lichidă.

În principal, structura cristalelor este determinată de compactitatea aranjării, de dimensiunile volumelor particulelor componente şi de orientarea valenţelor.

Corpul solid omogen, cu forme mai mult sau mai puţin perfecte, închizînd între ele unghiuri cu o simetrie bine definită, se numeşte *cristal*. Prin simetrie se înţelege respectarea în mod regulat conform anumitor legi, a unor elemente ce constituie sau delimitează substanţa cristalină. Conform legilor simetriei, cristalele unei specii minerale oricît de variate ar fi ca formă exterioară, prezintă întotdeauna aceeaşi simetrie, adică aceeaşi aşezare a feţelor, muchiilor şi colţurilor.

2.2. LEGILE CRISTALOGRAFIEI MORFOLOGICE

Studiul formelor geometrice ideale ale poliedrilor cristalini, are la bază următoarele legi :

Legea Euler-Descartes, după care prin intersecţia a două feţe plane ale unui poliedru rezultă o muchie iar din intersecţia a trei sau mai multe feţe plane rezultă un colţ al poliedrului ;

Legea constanței unghiurilor, conform căreia unghiurile cuprinse între două fețe sau două muchii determinate la aceeași specie cristalină, dar la cristale diferite, rămîn constante în condiții normale de presiune și temperatură.

Legea lui Haüy a truncherilor raționale sau a raporturilor raționale: un cristal oarecare poate fi considerat întotdeauna, rezultatul modificărilor aduse unei forme fundamentale paralelipipedice, prin truncherea colțurilor sau a muchiilor. În ceea ce privește raporturile a două fețe oarecare ale unui cristal, ele sînt totdeauna raționale și exprimate de regulă prin numere simple.

Legea zonelor. Înțelegînd prin zone rezultatul întretăierii după muchii paralele a mai multor fețe ale unui cristal, C. S. Weiss a formulat legea zonelor; plecînd de la un tetraedru, în apariția progresivă a fețelor unui cristal, fiecare față este determinată de zonele pe care le formează între ele fețele precedente.

2.3. ELEMENTE DE SIMETRIE MORFOLOGICĂ A CRISTALELOR

Efectele de simetrie se produc totdeauna față de o direcție (axă) de simetrie, plan de simetrie, centru de simetrie sau de inversiune, prin operații de rotire, oglindire sau inversiune, ori prin combinarea acestor operații.

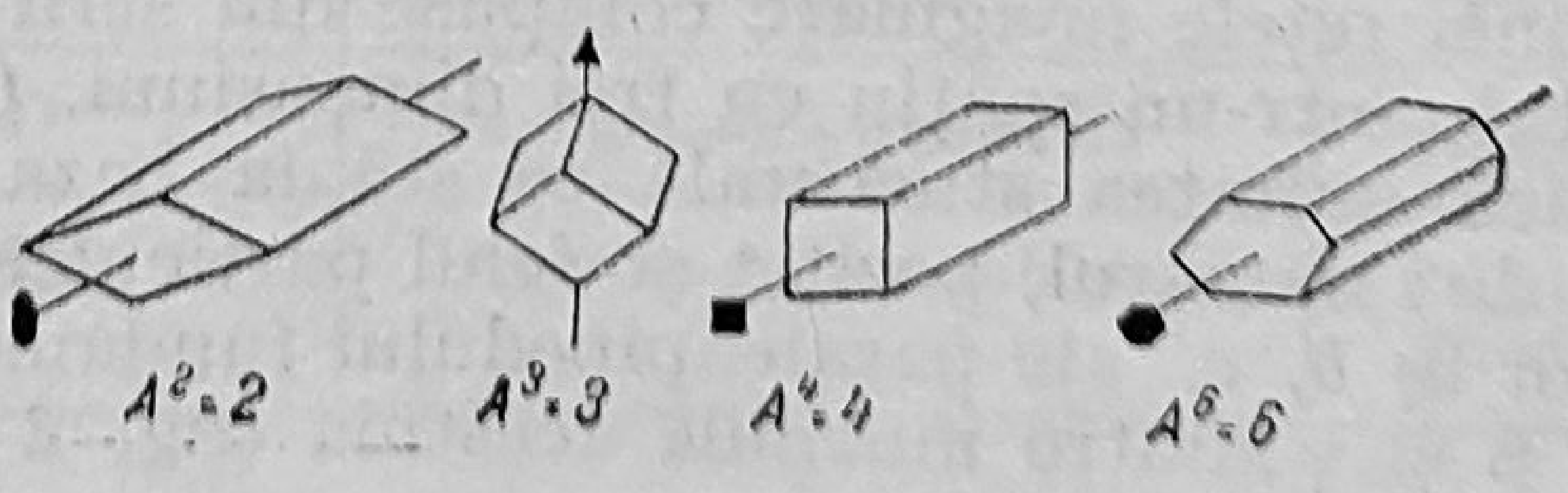
Prin *axă de simetrie* se înțelege o direcție în jurul căreia elementele egale și identice ale unui cristal prin rotire cu 360°, revin de n ori în poziție identică cu cea inițială.

Ordinul sau gradul axei de simetrie este dat de numărul ce arată de cîte ori cristalul coincide cu el însăși în urma unei operații de rotire cu 360° în jurul axei de simetrie (fig. 2—1) sau de cîte ori unghiul elementar de rotație se cuprinde în 360°. În structurile reticulare cristaline sînt posibile axe de simetrie de ordinul *1*, *2*, *3*, *4*, și *6*, axele de ordinul *5* fiind imposibile. Ele se notează cu literele A^1, A^2, A^3, A^4, A^6, numeric sau geometric (tabela 2—1).

Planul de simetrie, este planul ce taie un poliedru cristalin în două părți egale, astfel încît față de plan, una este imaginea în oglindă a celeilalte și se notează cu litere P sau m.

Centrul de simetrie, este un punct situat în interiorul unui poliedru, față de care poliedrul cristalin prezintă fețele, muchiile și colțurile sale simetrice unul față de altul și se notează cu litera C. Dacă acest punct are proprietatea ca orice dreaptă ce trece prin el să întîlnească la ambele capete, la distanțe egale puncte identice, el se numește ***centrul de inversiune***.

Fig. 2.1 Axe de simetrie de diferite ordine.



Legea constanței unghiurilor, conform căreia unghiurile cuprinse între două fețe sau două muchii determinate la aceeași specie cristalină, dar la cristale diferite, rămîn constante în condiții normale de presiune și temperatură.

Legea lui Haüy a truncherilor raționale sau a raporturilor raționale: un cristal oarecare poate fi considerat întotdeauna, rezultatul modificărilor aduse unei forme fundamentale paralelipipedice, prin truncherea colțurilor sau a muchiilor. În ceea ce privește raporturile a două fețe oarecare ale unui cristal, ele sînt totdeauna raționale și exprimate de regulă prin numere simple.

Legea zonelor. Înțelegînd prin zone rezultatul întretăierii după muchii paralele a mai multor fețe ale unui cristal, C. S. Weiss a formulat legea zonelor; plecînd de la un tetraedru, în apariția progresivă a fețelor unui cristal, fiecare față este determinată de zonele pe care le formează între ele fețele precedente.

2.3. ELEMENTE DE SIMETRIE MORFOLOGICĂ A CRISTALELOR

Efectele de simetrie se produc totdeauna față de o direcție (axă) de simetrie, plan de simetrie, centru de simetrie sau de inversiune, prin operații de rotire, oglindire sau inversiune, ori prin combinarea acestor operații.

Prin *axă de simetrie* se înțelege o direcție în jurul căreia elementele egale și identice ale unui cristal prin rotire cu 360°, revin de n ori în poziție identică cu cea inițială.

Ordinul sau gradul axei de simetrie este dat de numărul ce arată de cîte ori cristalul coincide cu el însăși în urma unei operații de rotire cu 360° în jurul axei de simetrie (fig. 2—1) sau de cîte ori unghiul elementar de rotație se cuprinde în 360°. În structurile reticulare cristaline sînt posibile axe de simetrie de ordinul *1, 2, 3, 4,* și *6*, axele de ordinul *5* fiind imposibile. Ele se notează cu literele A^1, A^2, A^3, A^4, A^6, numeric sau geometric (tabela 2—1).

Planul de simetrie, este planul ce taie un poliedru cristalin în două părți egale, astfel încît față de plan, una este imaginea în oglindă a celeilalte și se notează cu litere P sau m.

Centrul de simetrie, este un punct situat în interiorul unui poliedru, față de care poliedrul cristalin prezintă fețele, muchiile și colțurile sale simetrice unul față de altul și se notează cu litera C. Dacă acest punct are proprietatea ca orice dreaptă ce trece prin el să întîlnească la ambele capete, la distanțe egale puncte identice, el se numește ***centrul de inversiune***.

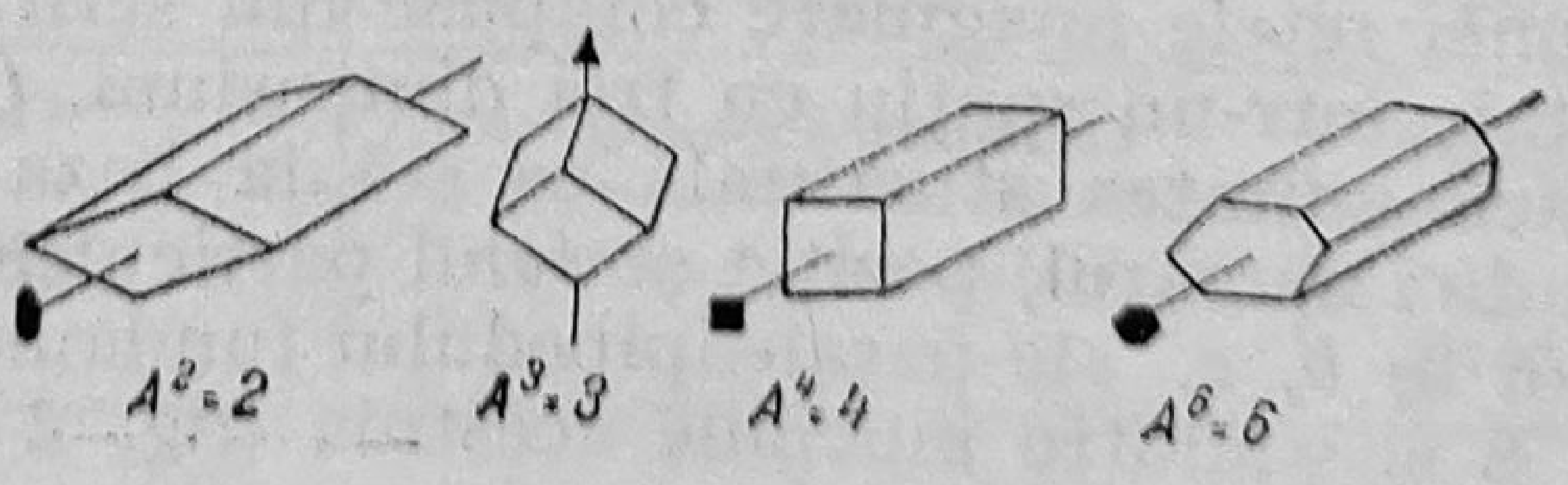


Fig. 2.1 Axe de simetrie de diferite ordine.

Tabela 2—1

Axe de simetrie

Axe	*Unghiuri de rotire care determină simetria*	*Simbol*		
		Geometric	*Numeric*	*Literal*
Binară (digonală)	180°, 360°	⬯	2	A^2
Ternară (trigonală)	120°, 240°, 360°	△	3	A^3
Cuaternară (tetragonală)	90°, 180°, 270°, 360°	□	4	A^4
Hexagonală	60°, 120°, 180°, 240°, 300°, 360°	⬡	6	A^6

2.4. CLASE DE SIMETRIE

Fiecărui poliedru cristalin îi corespunde o formulă de simetrie dată de totalitatea elementelor de simetrie ce permite încadrarea într-una din cele *32 clase de simetrie* posibile în cristalografie (tabela 2—2). De obicei combinaţiilor chimice simple le corespund simetrii înalte; cu cît acestea sînt mai complicate, simetria este mai scăzută.

2.5. REŢELE CRISTALINE

Reţelele cristaline sînt o *succesiune de celule elementare identice între ele ce se repetă într-un spaţiu cu trei dimensiuni definit de trei vectori de translaţie fundamentali a, b, c,* (fig. 2—2 *a*). Într-o reţea cristalină, toate punctele elementare ce compun cristalul, se găsesc localizate la punctele de intersecţie ale unei reţele imaginare compuse din serii de linii drepte şi paralele ce se întretaie într-un spaţiu cu trei dimensiuni. *Celula elementară* sau *primitivă,* adică unitatea stucturală ce stă la baza unei reţele cristaline, este definită de: numărul, poziţia şi felul particulelor constitutive, de lungimea muchiilor a, b, c, ale paralelipipedului fundamental şi de valoarea unghiurilor α, β şi γ dintre muchiile acestuia (fig. 2—2 *b*).

Tabela 2–2

Sisteme cristalografice în clase de simetrie

Sistemul cristalografic	*Nr. clasei*	*Formula de simetrie*	*Numele clasei după*	
			P. Groth	Fedorov
1	*2*	*3*	*4*	*5*
Triclin	1	A^1	Pedială	Primitivă
	2	C	Pinacoidală	Centrată
Monoclin (clinorombic)	3	A^2	Sfenoidală	Axială
	4	P	Domatică	Planară
	5	A^2PC	Prismatică	Planaxială
Rombic (ortorombic)	6	$A^2 2P$	Rombică-piramidală	Planară
	7	$3A^2$	Rombică-bisfenoidală	Axială
	8	$3A^2 3PC$	Rombică-bipiramidală	Planaxială
Pătratic (tetragonal)	9	A^4	Tetragonală-piramidală	Primitivă
	10	A^4_i	Tetragonală-bisfenoidică	Primitivă giroidală
	11	A^4PC	Tetragonală-bipiramidală	Centrată
	12	$A^4 4P$	Ditetragonală-piramidală	Planară
	13	$A^4_i 2A^2 2P$	Tetragonală-scalenoedrică	Planară-giroidală
	14	$A^4 4A^2$	Tetragonală-trapezoedrică	Axială
	15	$A^4 4A^2 5PC$	Ditetragonală-bipiramidală	Planaxială
Romboedric (trigonal)	16	A^3	Trigonală-piramidală	Primitivă
	17	A^3C	Romboedrică	Centrată
	18	$A^3 3P$	Ditrigonală-piramidală	Planară
	19	$A^3 3A^2 3PC$	Ditrigonală-scalenoedrică	Planaxială
	20	$A^3 3A^2$	Trigonală-trapezoidală	Axială
	21	A^6	Hexagonală-piramidală	Primitivă
	22	A^3P	Trigonală-bipiramidală	Primitivă-giroidală

Tabela 2–2 *(continuare)*

Sistemul cristalografic	*Nr. clasei*	*Formula de simetrie*	*Numele clasei după*	
			P. Groth	**Fedorov**
1	*2*	*3*	*4*	*5*
Hexagonal	23	A^6PC	Hexagonală-bipiramidală	Centrată
	24	A^66P	Dihexagonală-piramidală	Planară
	25	A^33A^24P	Ditrigonal-bipiramidală	Planară-giroidală
	26	A^66A^2	Hexagonală-trapezoidală	Axială
Cubic	27	A^66A^27PC	Dihexagonală-bipiramidală	Planaxială
	28	$3A^24A^3$	Tetraedrică-pentagon-dodecaedrică	Primitivă
	29	$3A^24A^33PC$	Diakisdodecaedrică	Centrată
	30	$3A^44A^36P$	Hexakistetraedrică	Planară
	31	$3A^14A^46A^2$	Pentagonikosi-tetraedrică	Axială
	32	$3A^44A^36A^2$ $9PC$	Hexakisoctaedrică	Planaxială

2.5.1. ENERGIA DE REȚEA

Energia de rețea (U), în cazul unui solid cristalizat cu structură ionică, este prin definiție energia pusă în libertate (căldura degajată) la formarea unui cristal din particulele ce compun rețeaua lui, plecînd de la ionii necesari aduși de la infinit pînă la pozițiile ce le ocupă în cristal. Energia de rețea se compune din patru termeni ce se referă la: *energia electrostatică, energia*

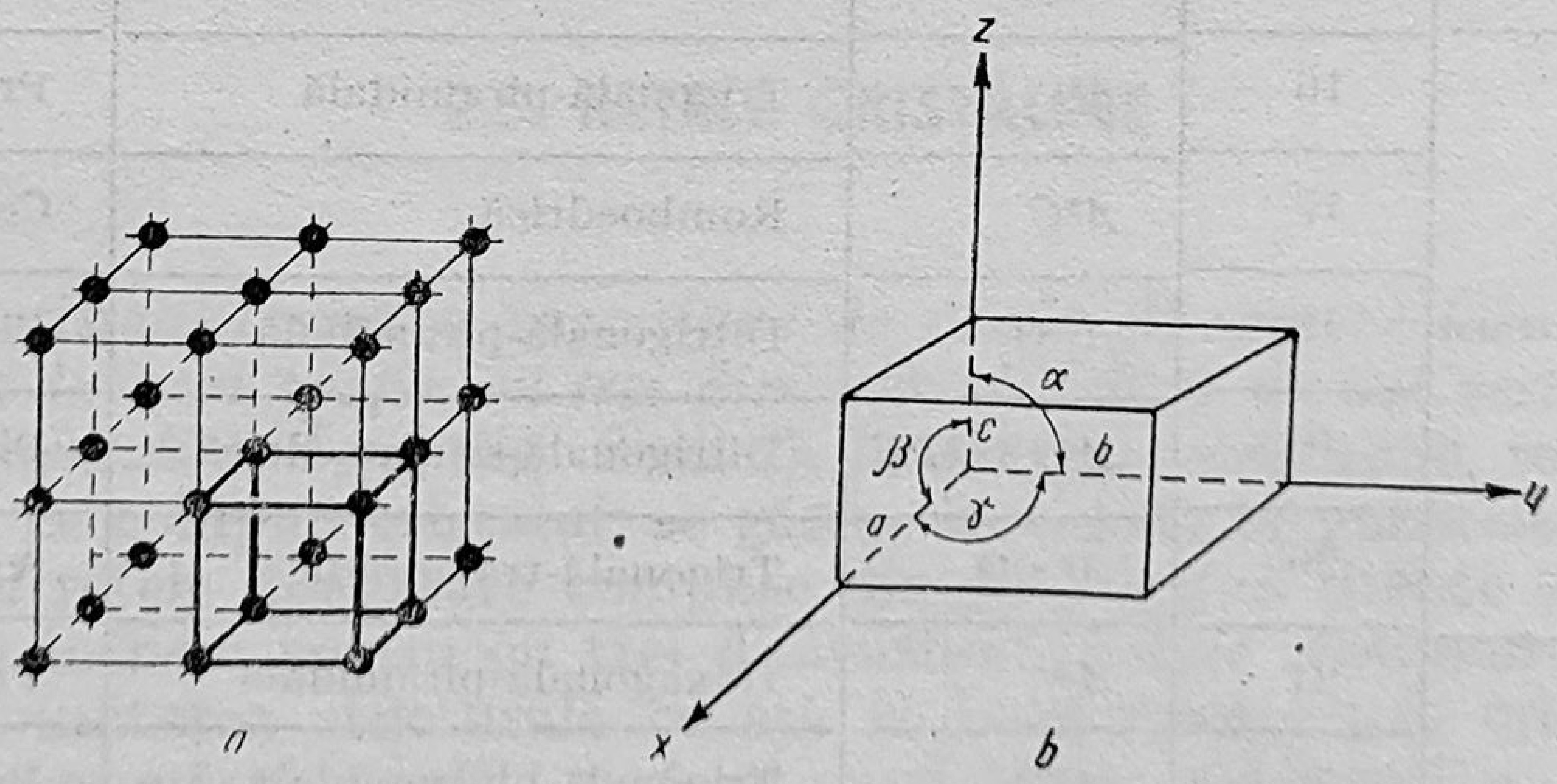


Fig. 2.2 Rețele cristaline tridimensionale:
a — localizarea unei celule elementare; *b* — elementele care o definesc.

de repulsie la distanțe mici, energia van der Waals și *energia punctului zero a cristalului,* adică *energia de vibrație a ionilor în cristal,* pe care aceştia o mai păstrează chiar la 0°K. Primul şi al doilea termen sînt pozitivi, iar ceilalți au valori negative. În tabela 2—3 se dau valorile celor patru termeni componenți ai energiilor de rețea în cazul cristalelor de NaCl și CuCl.

Tabela 2—3

Exemple de valori ale celor patru termeni componenți ai energiilor de rețea, exprimată în kcal/mol.

Compuși cristalini	*Energia*				*Energia de rețea U.*
	Electrostatică	*De repulsie*	Van der Waals	*La zero absolut,*	
NaCl	205,7	23,75	3,0	1,85	183,1
CuCl	232	29,8	15,2	1,2	216,2

Primii doi termeni sînt cei mai importanți, valoarea lor putînd fi calculată cu ajutorul relației lui Born și Lande:

$$U = \frac{NAe^2}{d_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right), \tag{2—1}$$

unde: N este numărul lui Avogadro; A — constanta denumită *factorul lui* Madelung ce depinde de tipul rețelei și de sarcina ionilor; e — sarcina electronului; d_0 — cea mai scurtă distanță în cristal între nuclee și doi ioni de semn contrar; n — o constantă ce depinde de coeficientul de compresibilitate al cristalului. În tabela 2—4 se dau exemple de valori ale constantei Madelung.

Tabela 2—4

Valorile constantei lui Madelung

Tipul rețelei	*Constanta lui* Madelung
CsCl	1,76267
NaCl	1,74756
α-ZnS (blendă)	6,55224
β-Zns (würtzită)	6,56528
CaF_2	5,03878
CdI_2	4,71
Al_2O_3 (corindon)	25,0312

Pentru reprezentarea energiei de repulsie, Born și Mayer, propun expresia $B \cdot e^{d_0/p}$ cînd se obține:

$$U = \frac{NAe^2}{d_0}\left(1 - \frac{p}{d_0}\right). \tag{2—2}$$

unde p se calculează plecînd de la constanta de compresibilitate a cristalului.

Valoarea exactă a energiei de rețea se obține adăugînd energia van der Waals ce provine din atracțiile la distanțe foarte scurte și din scoaterea unui fragment de

Tabela 2—5

Valorile energiilor de rețea ale halogenurilor alcaline, exprimate în kcal/mol

Cationi	Anioni			
	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	243,6	200,2	189,5	176,1
Na^+	215,4	183,5	175,5	164,3
K^+	192,5	167,9	161,3	152,4
Rb^+	183,0	162,0	156,1	148,0
Cs^+	175,7	153,1	149,6	142,0

energie reziduală la zero absolut ε_0: Born, Mayer, Helmholz și Huggins adoptă formula completă:

$$U = \frac{NAe^2}{d_0}\left(1 - \frac{p}{d_0}\right) + \frac{C}{d_0^6} - \varepsilon_0, \qquad (2-3)$$

unde: C/d_0^6 este suma energiilor Debye și London. În tabela 2—5 se dau valorile energiilor de rețea ale halogenurilor alcaline.

2.5.2. NUMĂRUL DE COORDINARE

Numărul de coordinare se referă la *numărul de atomi, molecule sau ioni din imediata vecinătate a unui ion sau atom dintr-o rețea cristalină.*

Considerînd o combinație cristalină de tip A_xB_y în care ionii A sînt înconjurați de n ioni B de semn contrar iar ionii B înconjurați de n' ioni A, pentru realizarea neutralității electrice putem scrie:

$$nx = n'y \quad \text{sau} \quad \frac{n}{n'} = \frac{y}{x}\,. \qquad (2-4)$$

Pentru rețeaua de CaF_2: $n=8$ și $n'=4$.

În cazul unor ioni cu aceeași electrovalență: $x = y$ și $n = n'$

De exemplu: NaCl: $n = n' = 6$ și CsCl: $n = n' = 8$

Valorile numerelor de coordinare n și n' sînt determinate de condițiile geometrice în cadrul cărora un rol important îl au razele ionice ale ionilor A și B. În general este necesar ca raportul razelor ionice r_A/r_B să fie superior unei valori critice. În tabela 2—6 se prezintă dependența dintre valorile lui n, forma geometrică și raportul critic r_A/r_B.

Tabela 2–6

Dependenţa numărului de coordinare şi a formei geometrice în funcţie de raportul critic al razelor

Numărul de coordinare, n	*Raportul critic minim* r_A/r_B	*Forma geometrică*
3	0,155	Triunghi echilateral
4	0,225	Triunghi regulat
4	0,414	Plan-pătrată
5	0,155	Bipiramidă triunghiulară
6	0,414	Octaedru regulat
8	0,645	Antiprismă pătrată
8	0,732	Cub
12	1,000	Cuboctaedru

2.6. TIPURI DE REŢELE CRISTALINE

După elementele de simetrie şi în funcţie de restricţiile impuse axelor şi unghiurilor celulei convenţionale, reţelele cristaline tridimensionale pot fi grupate în *7 sisteme cristalografice :*

2.6.1. SISTEMUL CUBIC

Dintre toate sistemele cristaline, *sistemul cubic* are cea mai înaltă simetrie, prezentînd în mod obligatoriu patru axe ternare de simetrie. Cubul, paralelipipedul fundamental al acestui sistem, are formula de simetrie

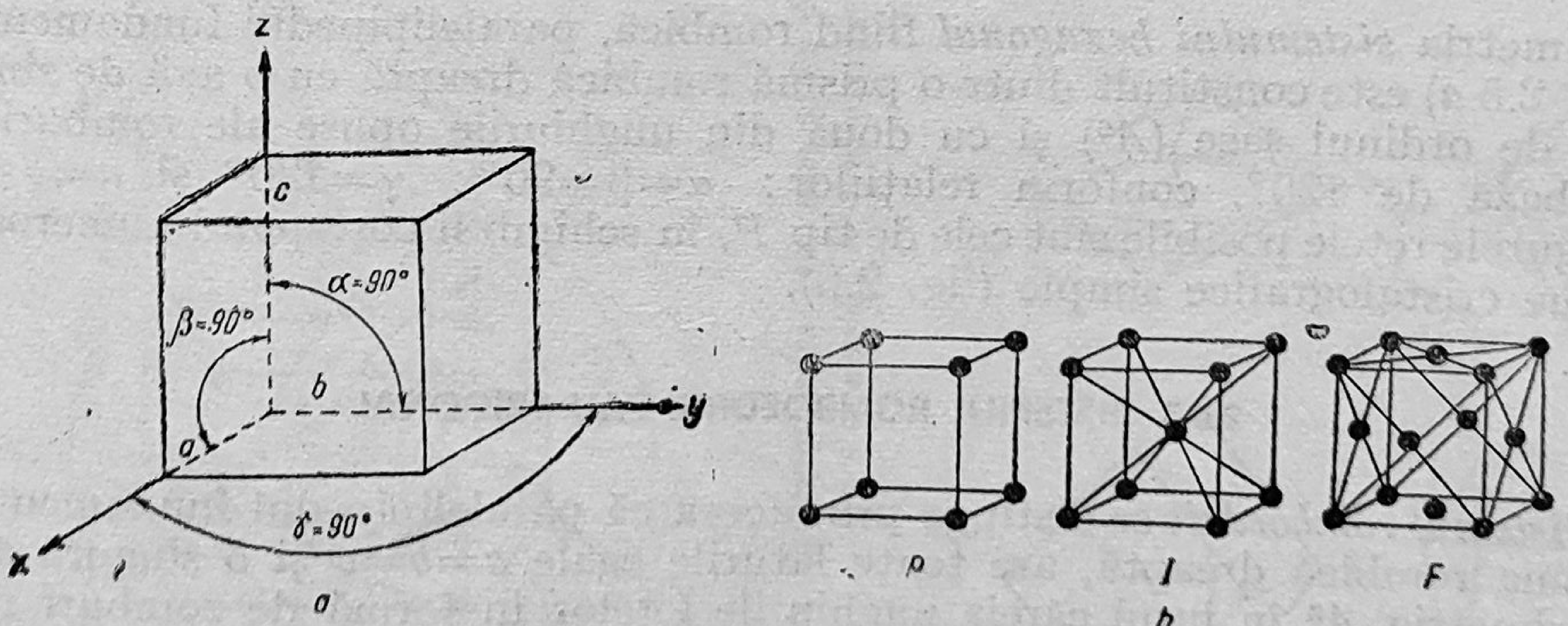


Fig. 2.3 Reţele cubice :
a — paralelipipedul fundamental ; *b* — tipuri de reţele cubice.

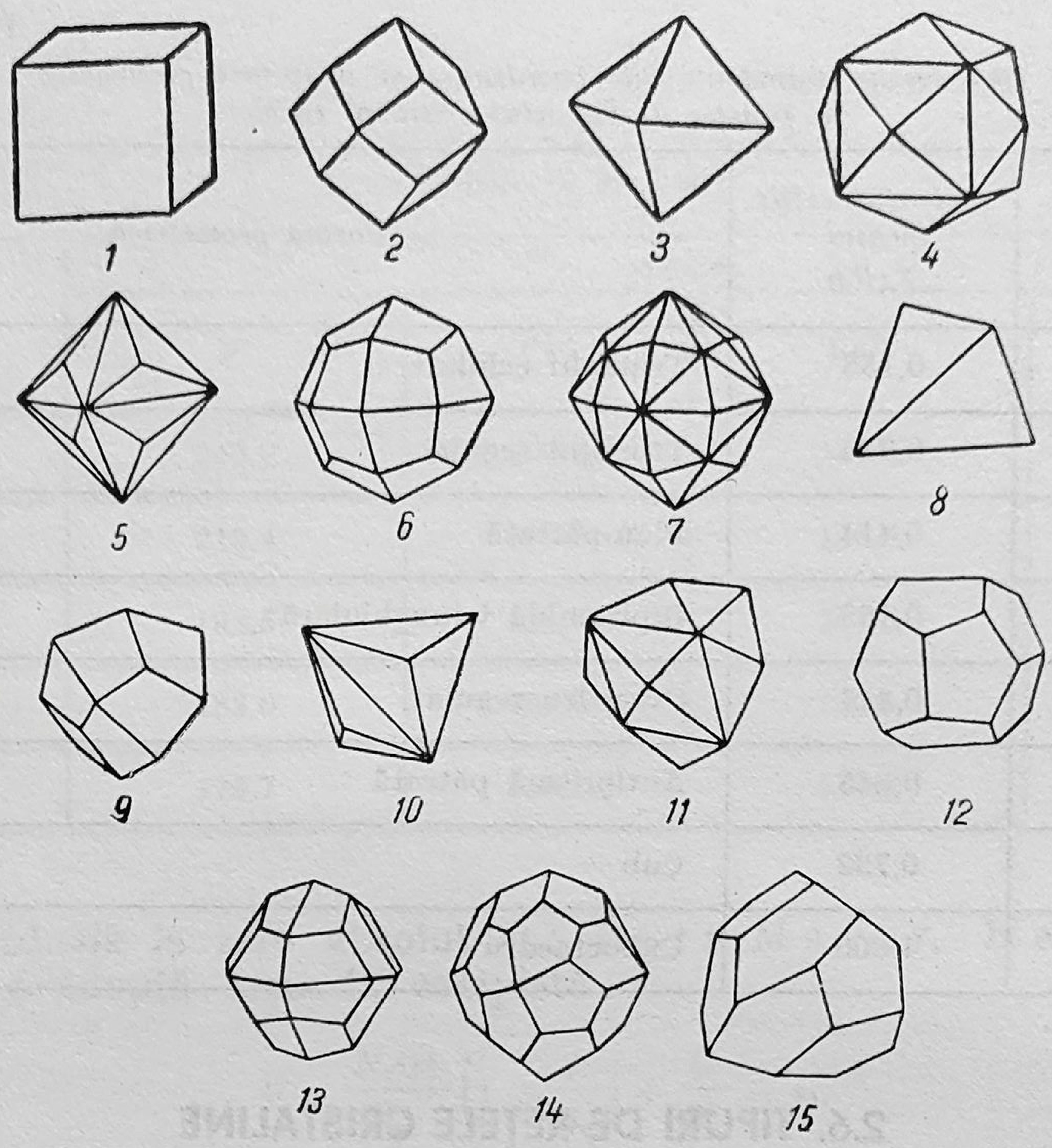


Fig. 2.4 Forme cristalografice simple ale sistemului cubic:

1 — cub; *2* — dodecaedru romboidal; *3* — octaedru; *4* — cub piramidal; *5* — triakisoctaedru; *6* — trapezoedru; *7* — hexakisoctaedru; *8* — tetraedru; *9* — dodecaedru deltoidal; *10* — triakistetraedru; *11* — hexakistetraedru; *12* — dodecaedru pentagonal; *13* — diploedru; *14* — giroedru; *15* — dodecaedru pentagonal tetraedric.

$3A^4 4A^3 6A^2 9PC$ și se remarcă prin toate laturile egale (fig. 2.3 *a*) ce cuprind între ele unghiuri de 90° satisfăcînd relațiile $a=b=c$ și $\alpha=\beta=\gamma=90°$. În cadrul sistemului cubic sînt posibile celule elementare de tip *P*, *I* și *F* (fig. 2.3*b*) și numeroase forme cristalografice simple (fig. 2.4).

2.6.2. SISTEMUL HEXAGONAL

Simetria *sistemului hexagonal* fiind rombică, paralelipipedul fundamental (fig. 2.5 *a*) este constituit dintr-o prismă rombică dreaptă cu o axă de simetrie de ordinul șase (A^6) și cu două din unghiurile opuse ale romburilor de bază de 120°, conform relațiilor: $\alpha=\beta=90°$; $\gamma=120°$ și $a=b\neq c$. Singurele rețele posibile sînt cele de tip *P*, în schimb îi corespund numeroase forme cristalografice simple (fig. 2.6).

2.6.3. SISTEMUL ROMBOEDRIC SAU TRIGONAL

Sistemul romboedric se distinge prin aceea că paralelipipedul fundamental, prisma rombică dreaptă, are toate laturile egale $a=b=c$ și o singură axă de simetrie A^3 în jurul căreia unghiurile fețelor în formă de romburi sînt egale, dar nu sînt drepte: $\alpha=\beta=\gamma < 120° \neq 90°$ (fig. 2.5 *b*). Prezintă o singură rețea de tip *P* și mai multe forme cristalografice simple (fig. 2.7).

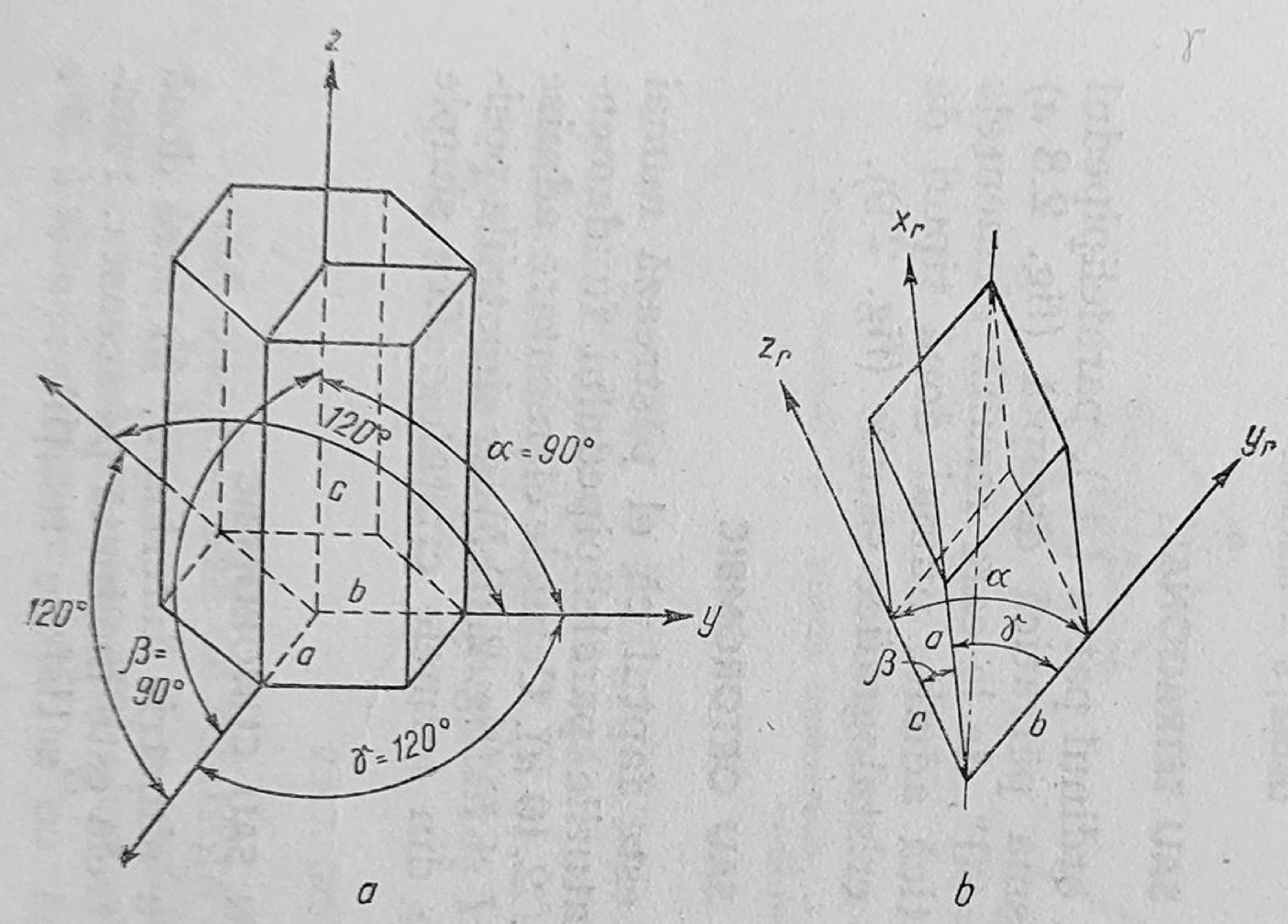


Fig. 2.5 Paralelipipedele fundamentale ce definesc sistemele:
a — hexagonal; *b* — romboedric (trigonal).

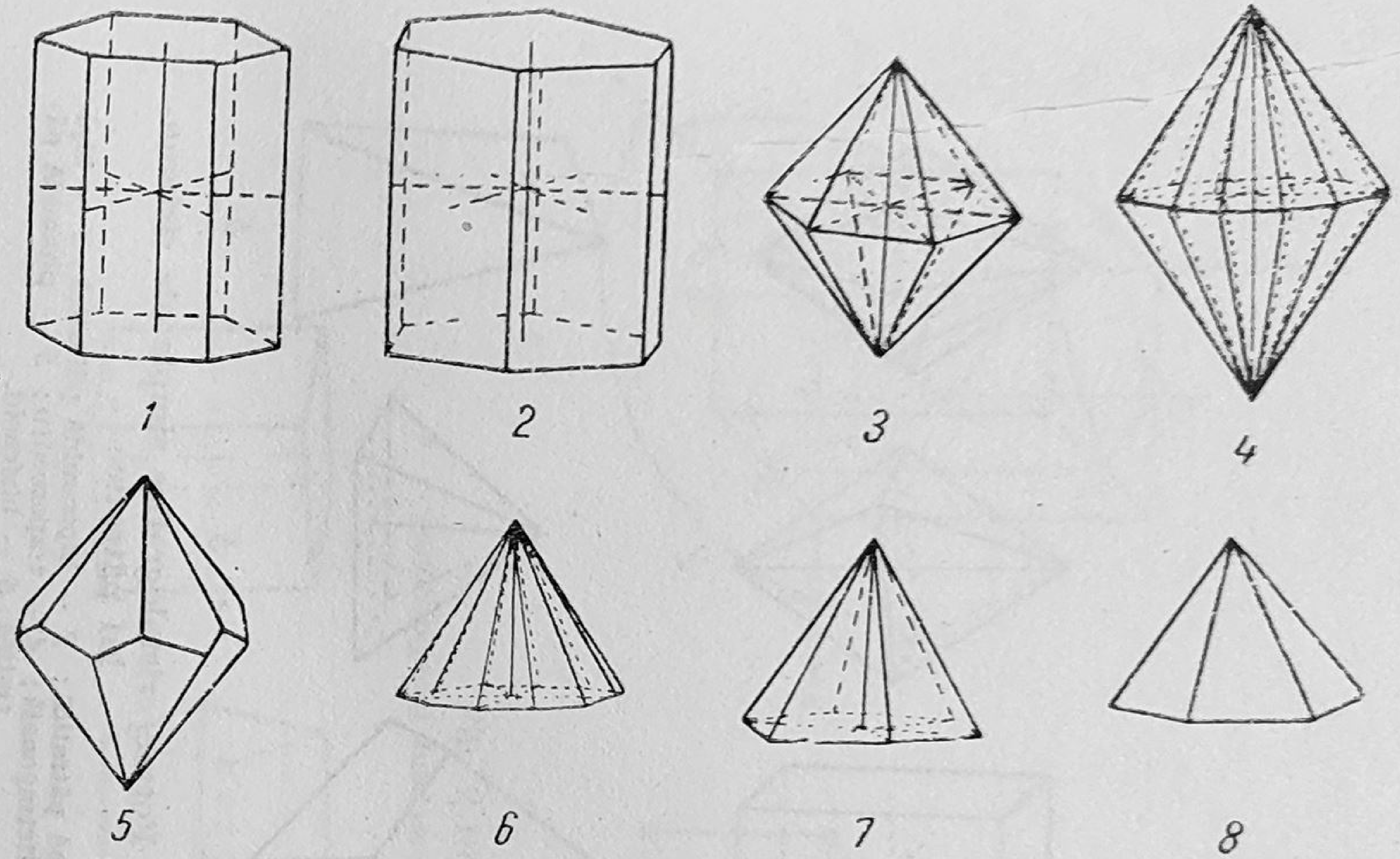


Fig. 2.6 Forme cristalografice simple ale sistemului hexagonal:
1 — prismă hexagonală specia I; *2* — prismă hexagonală specia II; *3* — bipiramidă hexagonală; *4* — bipiramidă dihexagonală; *5* — trapezoedru hexagonal; *6* — piramidă dihexagonală; *7* — piramidă hexagonală specia I; *8* — piramidă hexagonală specia III.

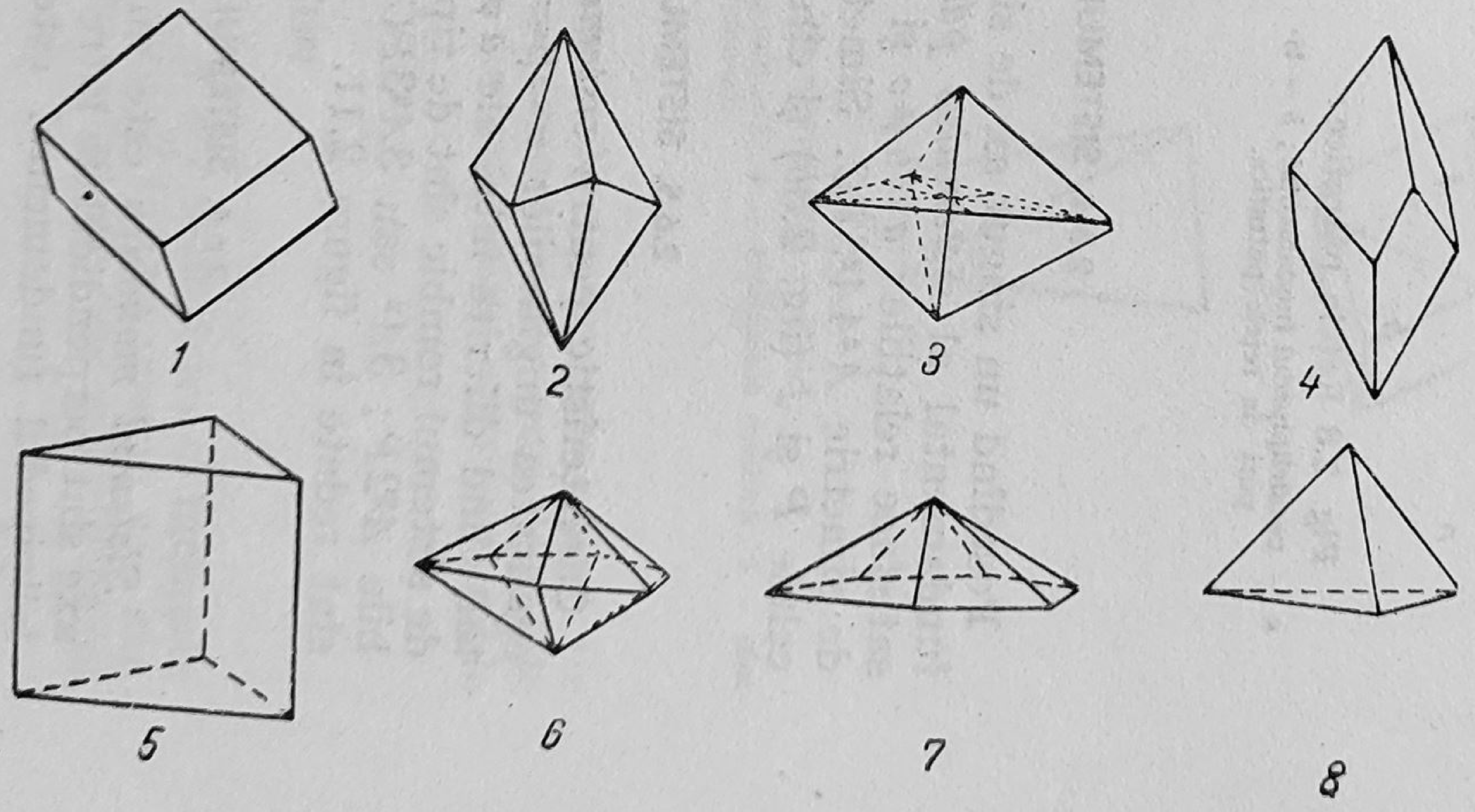


Fig. 2.7 Forme cristalografice simple ale sistemului romboedric:
1 — romboedru; *2* — scalenoedru ditrigonal; *3* — bipiramidă trigonală; *4* — trapezoedru trigonal; *5* — prismă trigonală; *6* — bipiramidă ditrigonală; *7* — piramidă ditrigonală; *8* — piramidă trigonală specia II.

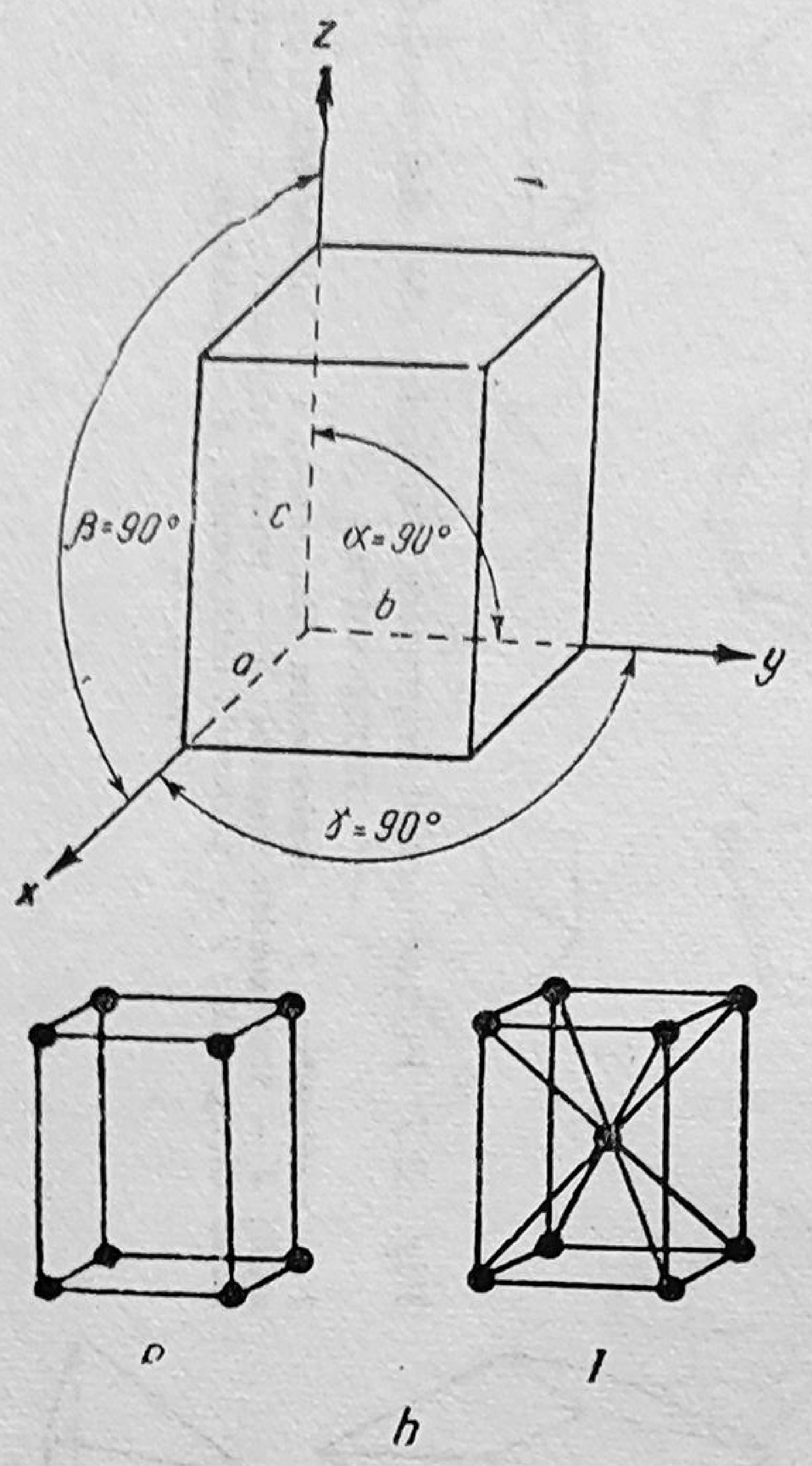


Fig. 2.8 Rețele pătratice:
a — paralelipipedul fundamental; b — tipuri de rețele pătratice.

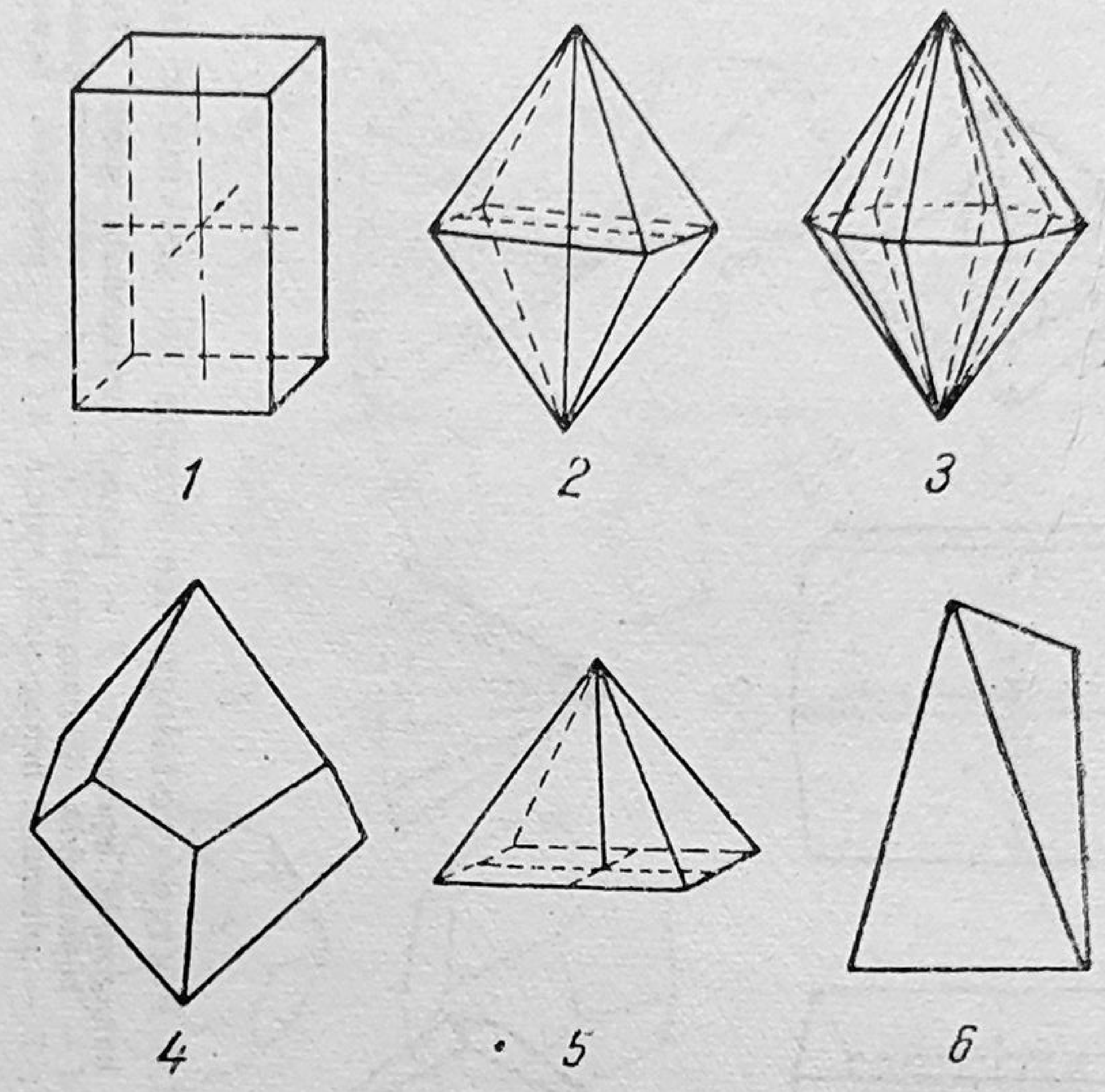


Fig. 2.9 Forme cristalografice simple ale sistemului pătratic:
1 — prismă pătratică; 2 — bipiramidă pătratică; 3 — bipiramidă ditetragonală; 4 — trapezoedru; 5 — piramidă pătratică; 6 — bisfenoid.

2.6.4. SISTEMUL PĂTRATIC SAU TETRAGONAL

Posedînd un singur ax de simetrie de ordinul patru (A^4), paralelipipedul fundamental al *sistemului pătratic,* prisma pătratică dreaptă (fig. 2.8 *a*) satisface relațiile: $a=b\neq c$ și $\alpha=\beta=\gamma=90°$, de la care rezultă elementele de simetrie $A^4 4A^2 5PC$. Simetria pătratică admite numai două tipuri de celule P și I (fig. 2.8*b*) și cîteva forme cristalografice simple (fig. 2.9).

2.6.5. SISTEMUL ROMBIC SAU ORTOROMBIC

Caracteristic pentru *sistemul rombic* este faptul că el păstrează numai egalitatea unghiurilor $\alpha=\beta=\gamma=90°$, laturile paralelipipedului fundamental, fiind diferite între ele $a\neq b\neq c$ (fig. 2.10 *a*). Celulele elementare admise de sistemul rombic sînt de tipul P, C, I și F (fig. 2.10 *b*) iar simetriile posibile $A^2 2P$; $3A^2$ sau $3A^2 3PC$. O parte din formele cristalografice simple sînt redate în figura 2.11.

2.6.6. SISTEMUL MONOCLIN SAU CLINOROMBIC

Sistemul monoclin este un sistem cu simetrie inferioară, în care două axe sînt perpendiculare între ele, iar a treia este înclinată pe aceasta. Paralelipipedul fundamental este o prismă ce satisface relațiile: $a\neq b\neq c$

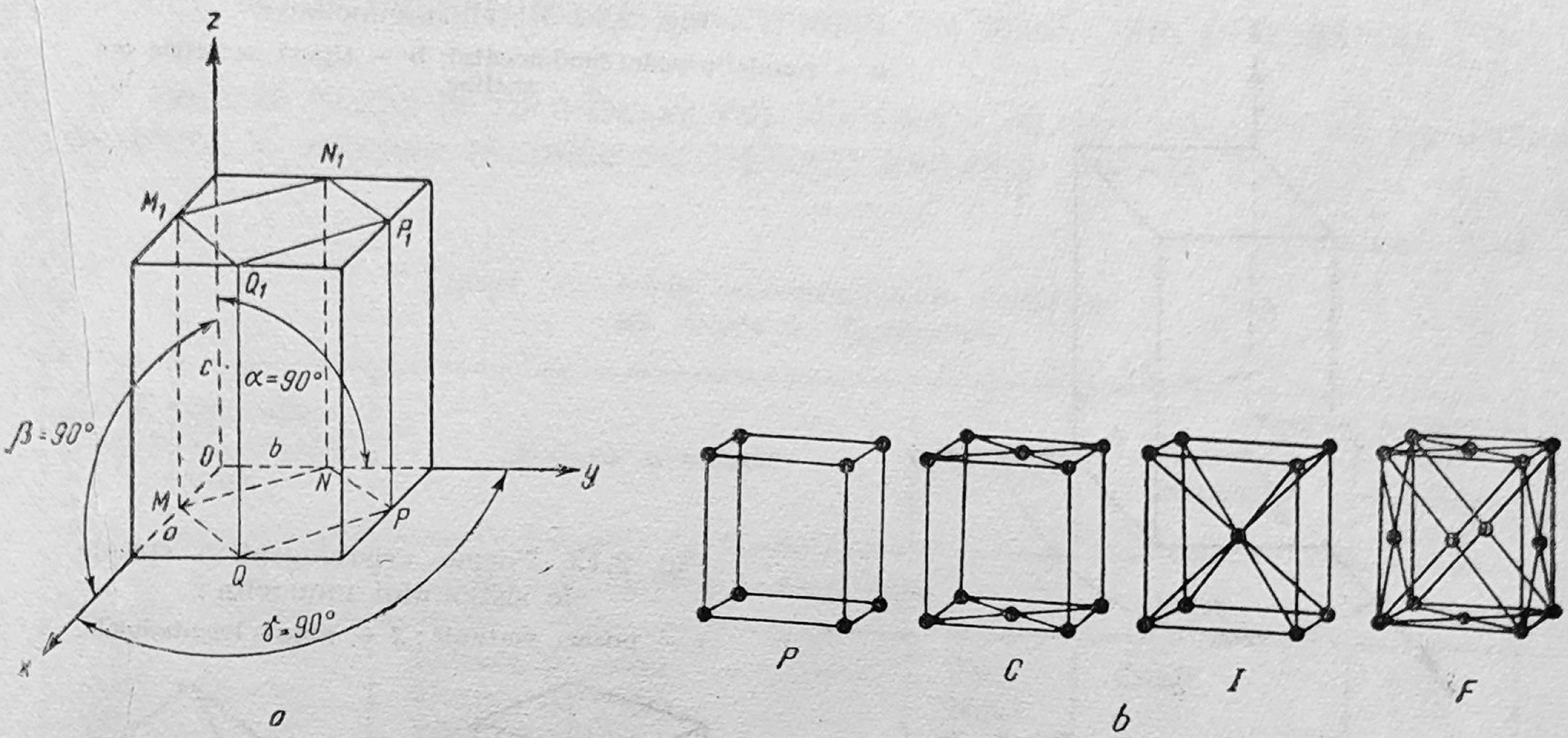


Fig. 2.10 Reţele rombice:
a — paralelipipedul fundamental; *b* — tipuri de reţele rombice.

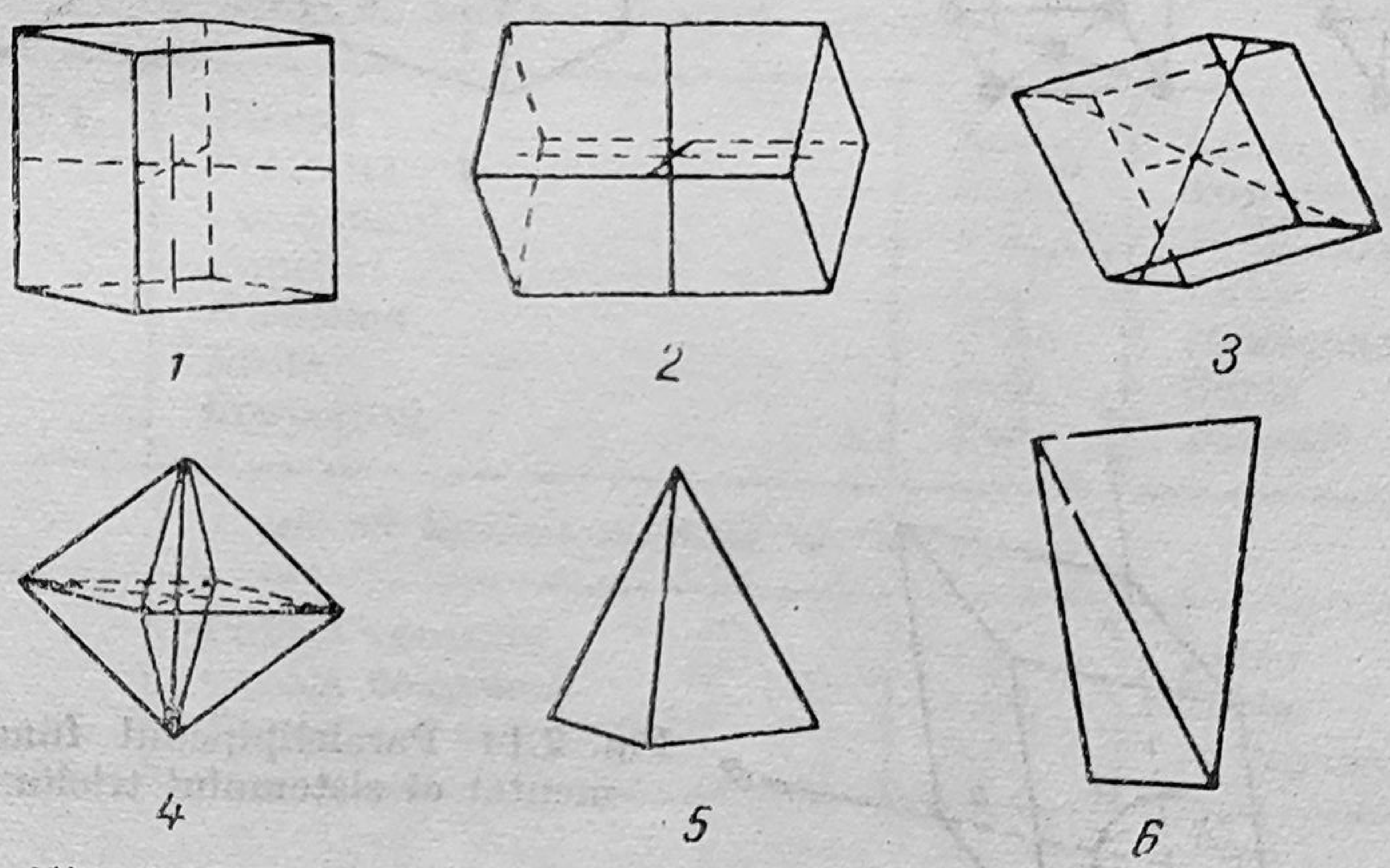


Fig. 2.11 Forme cristalografice simple ale sistemului rombic:
1 — prismă verticală; *2* — prismă transversală; *3* — prismă longitudinală; *4* — bipiramidă rombică; *5* — piramidă rombică; *6* — bisfenoid.

şi $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$ (fig. 2.12*a*). Dintre elementele de simetrie există fie un plan *P*, fie o singură axă A^2 sau A^2PC şi se cunosc două tipuri de celule elementare *P* şi *C* (fig. 2.12 *b*). Două dintre formele cristalografice simple se găsesc descrise în figura 2.13.

2.6.7. SISTEMUL TRICLIN

Avînd cele trei axe de referinţă inegale $a \neq b \neq c$ asimetrice şi înclinate una faţă de alta $\alpha \neq \beta \neq \gamma$, *sistemul triclin* (fig. 2.14) nu posedă axe sau plane de simetrie, singurul element de simetrie fiind un centru *C* în cazul celulelor elementare de tip *P*.

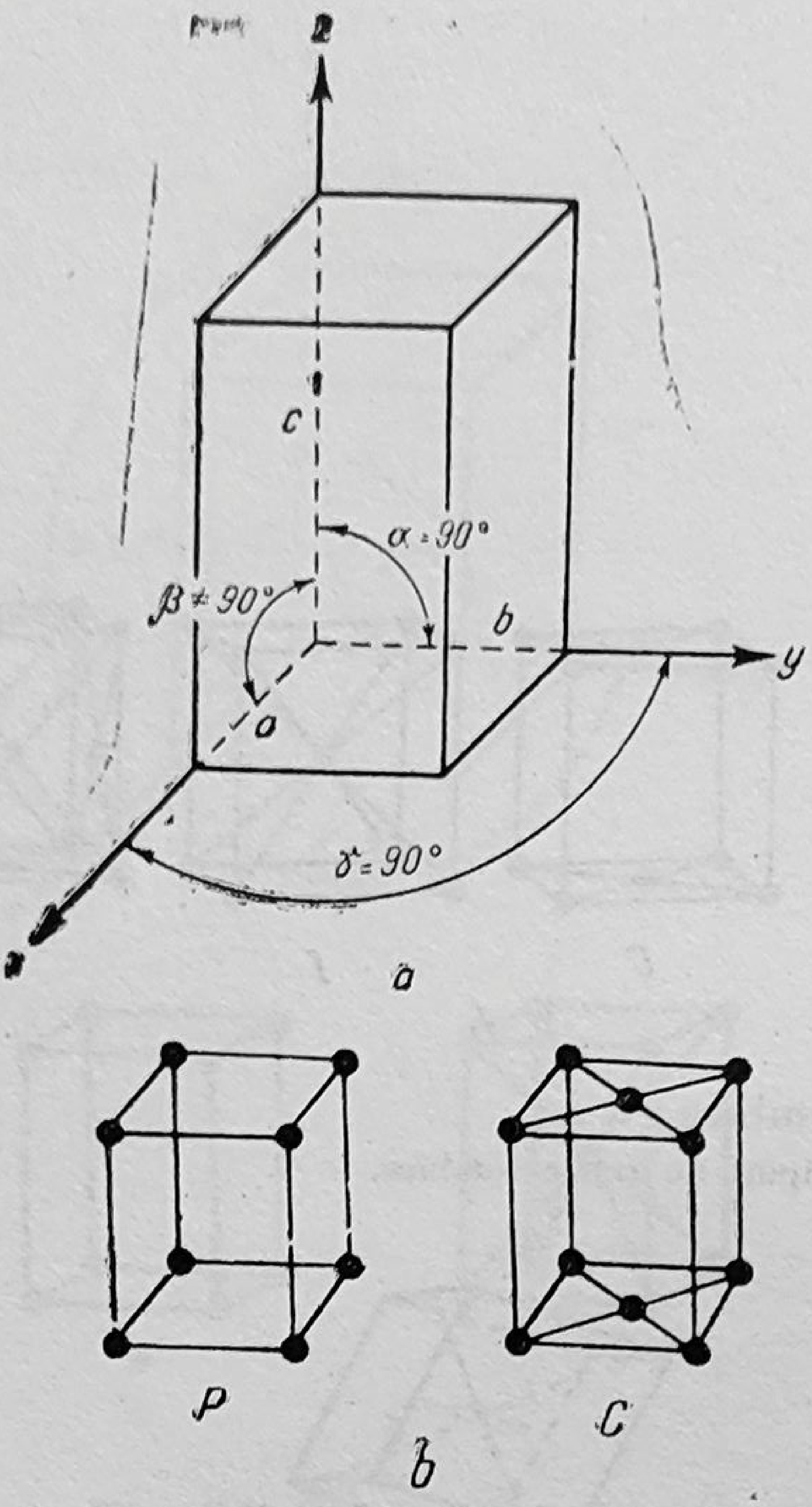


Fig. 2.12 Rețele monocline:
a — paralelipipedul fundamental; b — tipuri de rețele monocline.

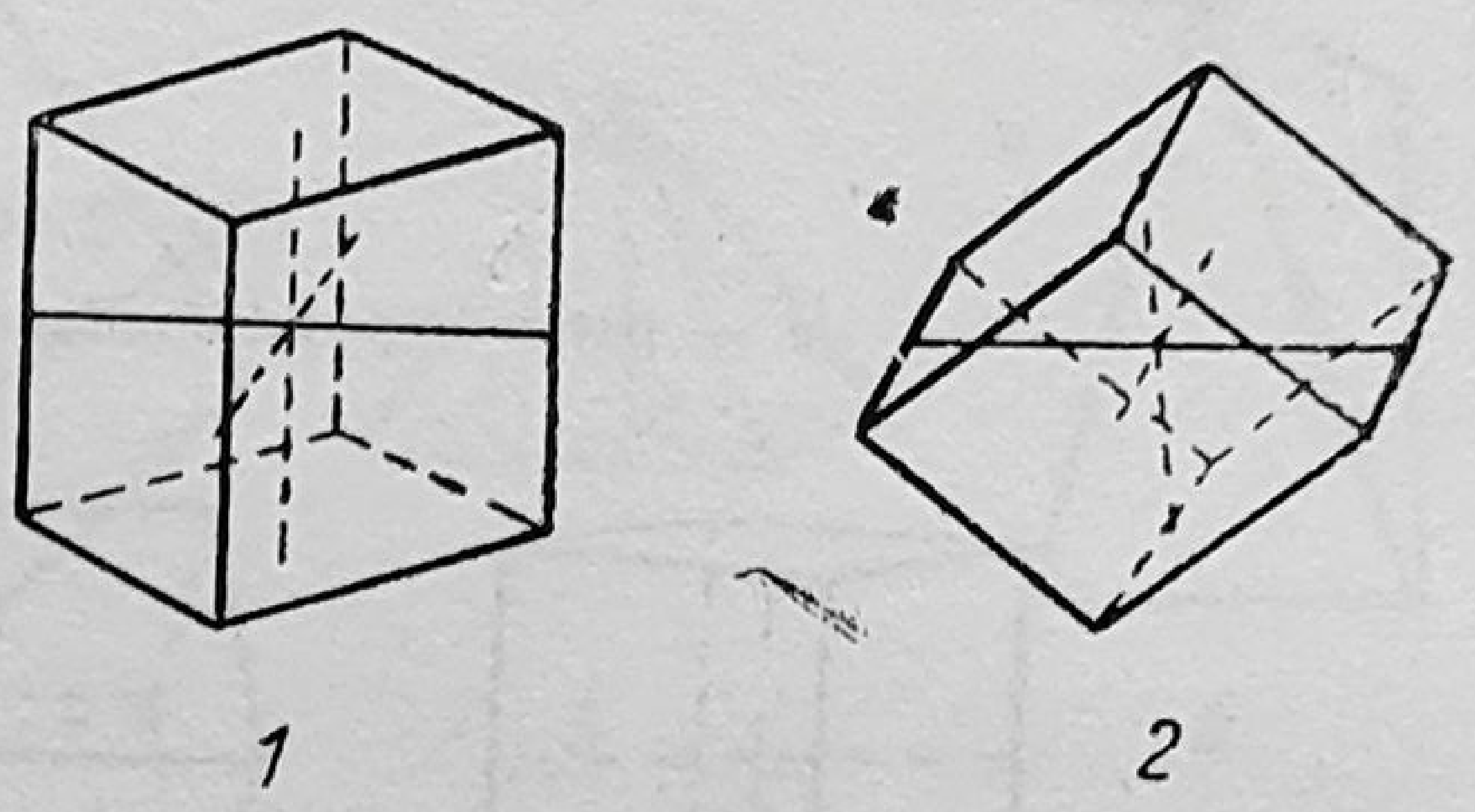


Fig. 2.13 Forme cristalografice simple ale sistemului monoclin:
1 — prismă verticală; *2* — prismă longitudinală.

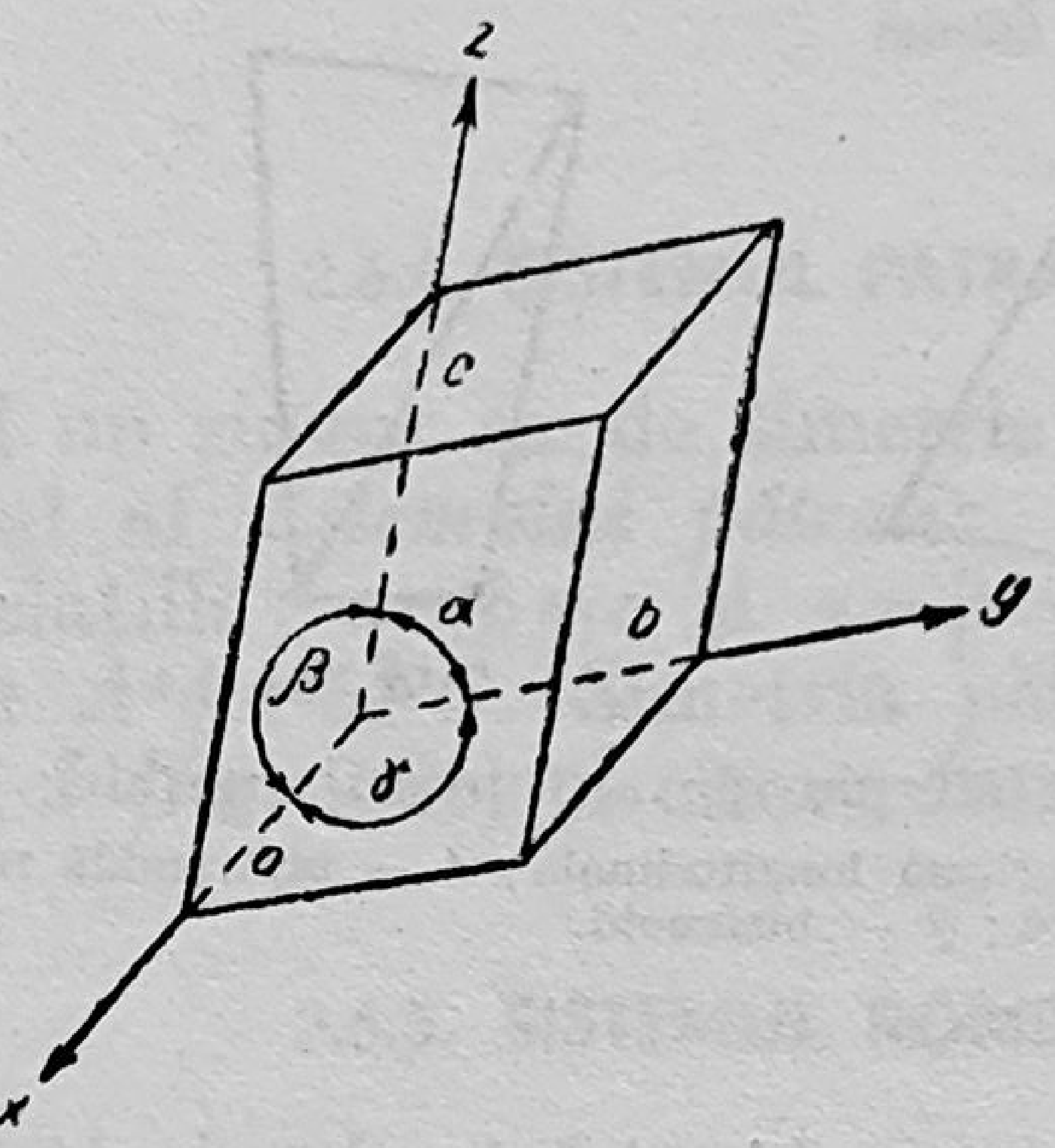


Fig. 2.14 Paralelipipedul fundamental al sistemului triclin.

2.7. DESCRIEREA PRINCIPALELOR TIPURI DE REȚELE ALE METALELOR ȘI COMPUȘILOR LOR

După natura forțelor de rețea, care determină existența unei specii cristaline, deosebim rețele cu forțe neorientate în spațiu (rețele cu legături ionice, metalice sau van der Waals) și rețele cu forțe orientate (rețele cu legături covalente sau de hidrogen).

2.7.1. REȚELE TRIDIMENSIONALE CONȚINÎND UN SINGUR FEL DE LEGĂTURI

În această grupă se încadrează rețelele ionice simple, atomice cu legături covalente și rețelele atomice cu legături metalice (tabela 2.7).

Tabela 2–7

Tipuri de rețele tridimensionale conținînd un singur fel de legături

Felul particulelor ce ocupă nodurile rețelei	*Numele structurii*	*Formula*	*Sistemul cristalin*	*Numărul de coordinare* M : A
1. *Rețele cu legături ionice neorientate*				
Ioni monoatomici	Clorura de cesiu Clorura de sodiu Fluorita Antifluorita Rutilul	CsCl NaCl CaF_2 TiO_2	Cubic Cubic Cubic Cubic Pătratic	8 : 8 6 : 6 8 : 4 4 : 8 6 : 3
2. *Rețele cu legături covalente orientate*				
Atomi uneori și molecule	Blenda Würtzita Corindonul Cupritul Nichelina Pirita Cooperitul	ZnS ZnS α-Al_2O_3 Cu_2O NiAs FeS_2 PtS	Cubic Hexagonal Romboedric Cubic Hexagonal Cubic Pătratic	4 : 4 6 : 6 6 : 4 2 : 4 6 : 6 6 : 6 4 : 4
3. *Rețele cu legături metalice neorientate*				
Atomi	Cubică centrată Cubică compactă Hexagonal compactă	c.c. c.f.c. h.c.	Cubic Cubic Hexagonal	8 și 14 12 12

2.7.1.1. REȚELE IONICE SIMPLE

Rețeaua clorurii de cesiu CsCl

β-CsCl cristalizează într-o rețea cubică centrată intern, cu coordinare Cs : Cl = 8 : 8, ionii de Cs^+ ocupînd vîrfurile unui cub, iar cei de Cl^- se află în centrul cubului, sau invers (fig. 2—15). Numeroase boruri, halogenuri și combinații intermetalice, cristalizează în rețeaua clorurii de cesiu (tabela 2—8).

Rețeaua clorurii de sodiu NaCl

Structural, clorura de sodiu este formată dintr-o rețea cubică cu fețe centrate cu coordinare Na : Cl = 6 : 6, ionii de Na^+ și de Cl^- ocupînd alternativ nodurile rețelei cristaline (fig. 2—16), respectiv ionii de clor sînt situați la mijlocul muchiilor cubului și în centrul acestuia, iar ionii de sodiu în vîrfurile cubului și în centrul fețelor. În rețele de tipul clorurii de

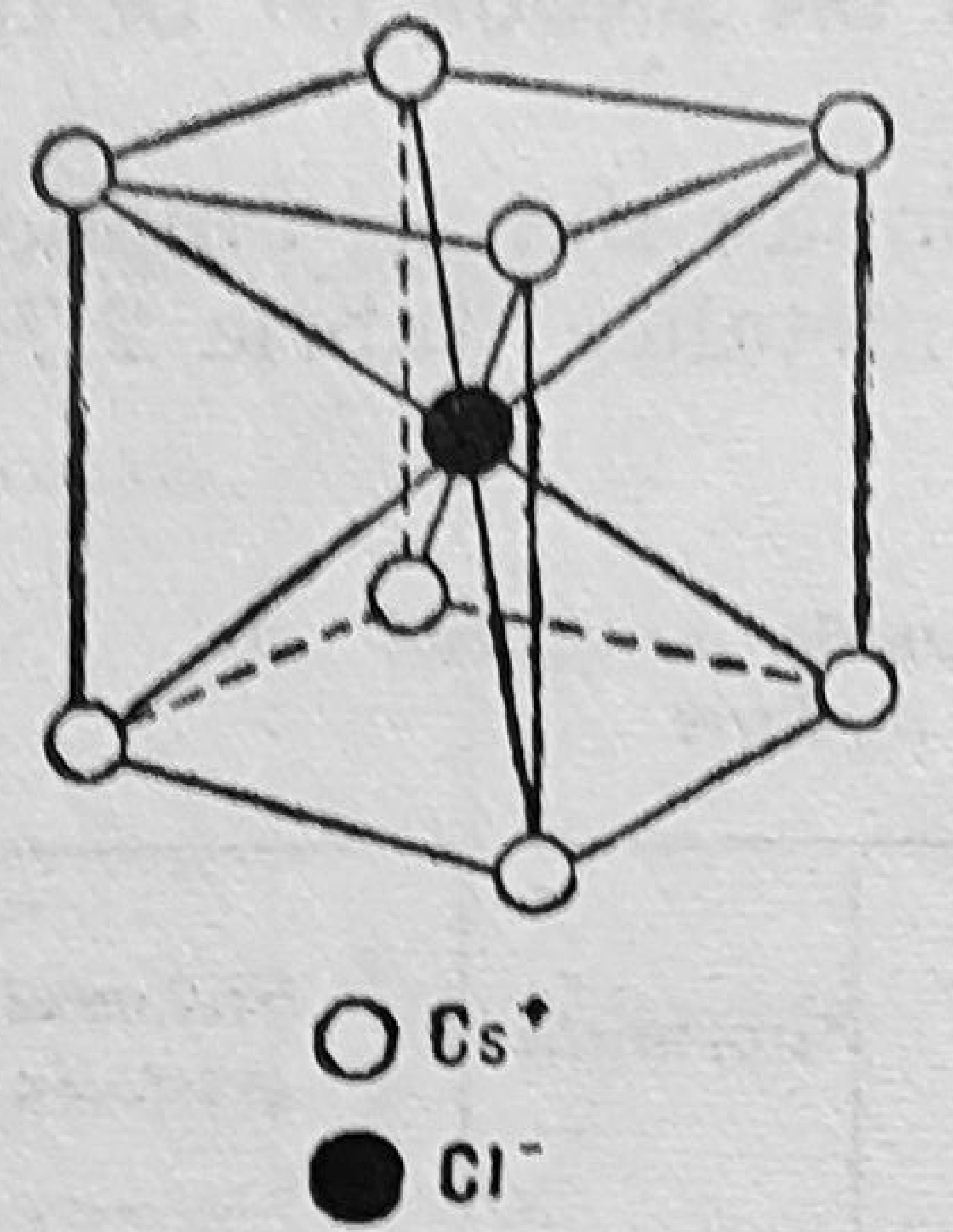


Fig. 2.15 Reţeaua clorurii de cesiu.

Tabela 2–8

Exemple de compuşi cristalini cu reţele cubice de tipul CsCl

Clase de combinaţii	*Formula combinaţiilor*
Boruri	CaB_6, SrB_6, BaB_6, ScB_6, YB_6, LaB_6, CeB_6
Halogenuri şi pseudohalogenuri	α-RbCl, CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr, β-TlI, NH_4Cl(> 184,3°), NH_4Br(> 137,8°), NH_4I(> –17,6°), CsCN, TlCN
Combinaţii intermetalice	MgSr, MgLa, CeMg, MgPr, MgAg, BeCu, BeNi, TiRh, BePd, TiOs, γ-BeCu, PdCu, LiAg, MgAg, LaAg, CeAg, PrAg, MgAu, LaZn, CeZn, PrZn, TiZn, β-CuZn, β-AgZn, AuAg,LaCa, CeCd, PrCd, βAgCd, β-AuCd, LiHg, TlSb, CoAl, NiAl, PdAl, PdIn, LiTi, MgTl, CaTl, SrTl, LaTl, CeTl, PrTl, RuSi. β-NiZn, MgHg, NdAl, TbSb

sodiu cristalizează numeroase hidruri, boruri, carburi, nitruri, fosfuri, arsenuri, stibiuri, bismuturi, oxizi, oxizi dubli, sulfuri, selenuri, telururi, halogenuri şi alţi compuşi (tabela 2–9).

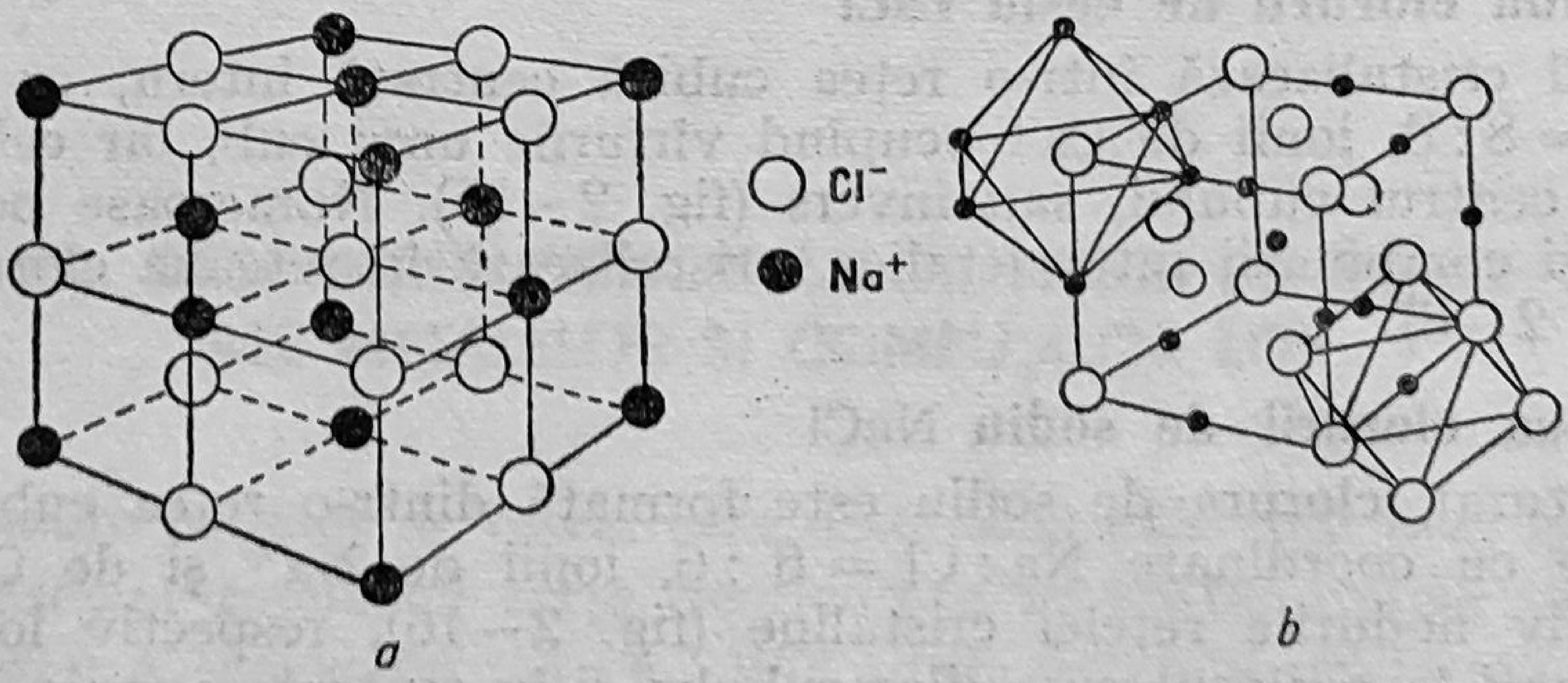


Fig. 2.16 Reţeaua clorurii de sodiu (*a*) şi modelul reţelei arătînd coordinarea octaedrică a ionilor componenţi (*b*).

Tabela 2–9

Exemple de compuși cristalini cu rețele cubice de tipul NaCl

Clase de combinații	*Formula combinatiilor*
Hidruri	LiH, NaH, KH, RbH, CsH
Boruri	TiB, ZrB, HfB, TaB
Carburi	Li_2C_2, Na_2C_2, TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, CoC, CrC, NiC, ThC, PuC, Y_3C, La_3C, Ce_3C, Nd_3C, Sm_3C
Azoturi	ScN, LaN, CeN, PrN, PdN, GdN, TiN, ZrN, VN, NbN, CrN, UN, NpN
Fosfuri	LaP, CeP, PrP, NdP, MnP, ThP, UP
Arsenuri	SnAs, LaAs, CeAs, PrAs, NdAs
Antimonuri	SnSb, LaSb, CeSb, PrSb, NdSb, $PdSb_2$, $PtSb_2$, $AuSb_2$
Bismuturi	LaBi, CeBi, PtBi, UBi
Oxizi	MgO, CaO, SrO, BaO, SmO, TiO, ZrO, VO, NbO, TaO, MnO, FeO, CoO, NiO, CdO, ThO, PaO, UO, NpO, PuO, AmO
Sulfuri	MgS, CaS, SrS, BaS, PbS, LaS, EuS, α-MnS, US, PuS, ThS
Selenuri	MgSe, CaSe, SrSe, BaSe, EuSe, TbSe, YbSe, α-MnSe
Telururi	CaTe, SrTe, BaTe, SnTe, PbTe, EuTe, YbTe, Cu_2Te, Ag_2Te
Fluoruri	LiF, NaF, KF, RbF, CsF, AgF
Cloruri	LiCl, NaCl, KCl, β-RbCl, CsCl, ($< 450°$), AgCl, β-NH_4Cl
Bromuri	LiBr, NaBr, KBr, RbBr, AgBr, β-NH_4Br
Ioduri	LiI, NaI, KI, RbI, β-NH_4I
Alte combinații	$Na[SbF_6]$, PbPo, ThGe
Oxizi dubli	Mg_6MnO_8, Ca_6PbO_8, Li_2TiO_3

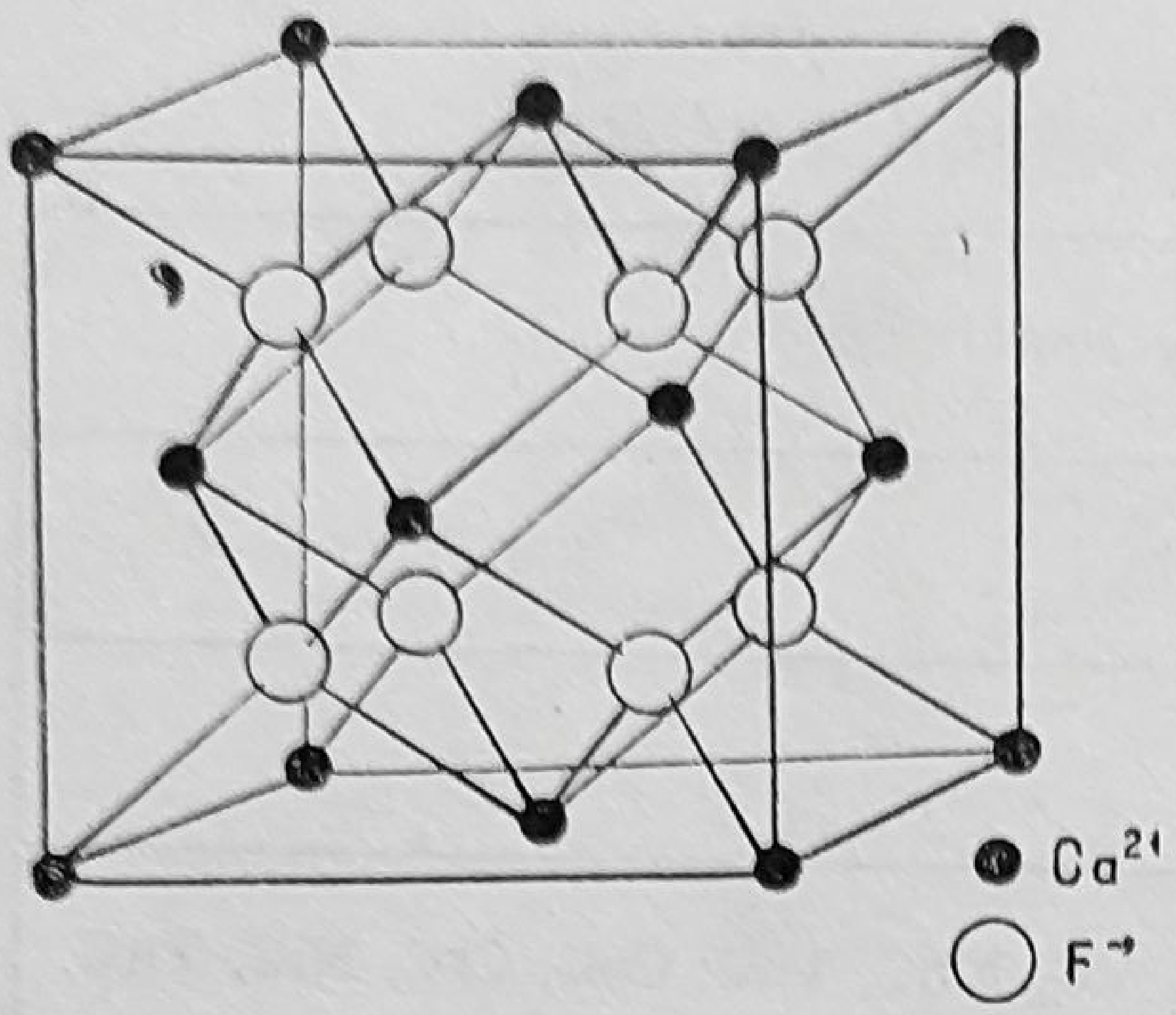


Fig. 2.17 Reţeaua fluoritei (CaF_2).

Reţeaua fluoritei CaF_2

Fluorura de calciu cristalizează în reţea cubică cu coordinare Ca : F = 8 : 4. Ionii de calciu alcătuiesc un cub cu feţe centrate, iar cei de fluor ocupă colţurile unui cub mai mic situat în interiorul celui mare, al ionilor de calciu. Prin aceasta, fiecare ion de calciu este înconjurat cubic de opt ioni de fluor, iar fiecare ion de fluor este înconjurat tetraedric de patru ioni de calciu. Împărţind cubul mare în cuburi mici, se constată că ionii de calciu ocupă alternativ şi jumătate din centrele cuburilor mici (fig. 2—17).

Dintre substanţele ce cristalizează în reţeaua fluoritei, menţionăm hidruri, siliciuri, nitruri, fosfuri, oxizi, oxizi dubli, sulfuri, fluoruri, cloruri şi unele combinaţii intermetalice (tabela 2.10).

Tabela 2—10

Exemple de compuşi cristalini cu reţele cubice de tipul CaF_2

Clase de combinaţii	*Formula combinaţiilor*
Hidruri	SnH_2, LaH_2, CeH_2, PrH_2, NdH_2, GdH_2, TiH_2, ZrH_2, HfH_2, NbH_2, ThH_2, PuH_2, CrH_2
Siliciuri	$MnSi_2$, $CoSi_2$, $NiSi_2$, β-$FeSi_2$
Azoturi	PdN_2, UN_2
Fosfuri	Rh_2P, Ir_2P
Oxizi	PoO_2, CeO_2, PrO_2, TbO_2, ZrO_2, HfO_2, ThO_2, PaO_2, UO_2, NpO_2, PuO_2, AmO_2, CmO_2
Sulfuri	Cu_2S, Ag_2S
Fluoruri	CaF_2, SrF_2, BaF_2, RaF_2, β-PbF_2, EuF_2, CuF_2, CdF_2, HgF_2
Cloruri	$SrCl_2$, $BaCl_2$
Combinaţii intermetalice	$AuAl_2$, $AuGa_2$, $AuIn_2$, $IrSn_2$, $MgPu_2$, $PtGa_2$, $PtIn_2$, $PtSn_2$, $PtAl_2$
Oxizi dubli	$La_2Zr_2O_7$, $Ce_2Zr_2O_7$, $M_2U_2O_6$; M = Li, Na, K

Rețeaua antifluoritei

Interschimbînd poziția ionilor pozitivi și negativi în rețeaua fluoritei, se obține o rețea geometrică identică cu aceasta, dar cu coordinare 4 : 8 (fig. 2—18). Structuri de tipul antifluoritei se întîlnesc la unele boruri, siliciuri, oxizi, sulfuri, selenuri, telururi, combinații complexe și la numeroase combinații intermetalice (tabela 2—11).

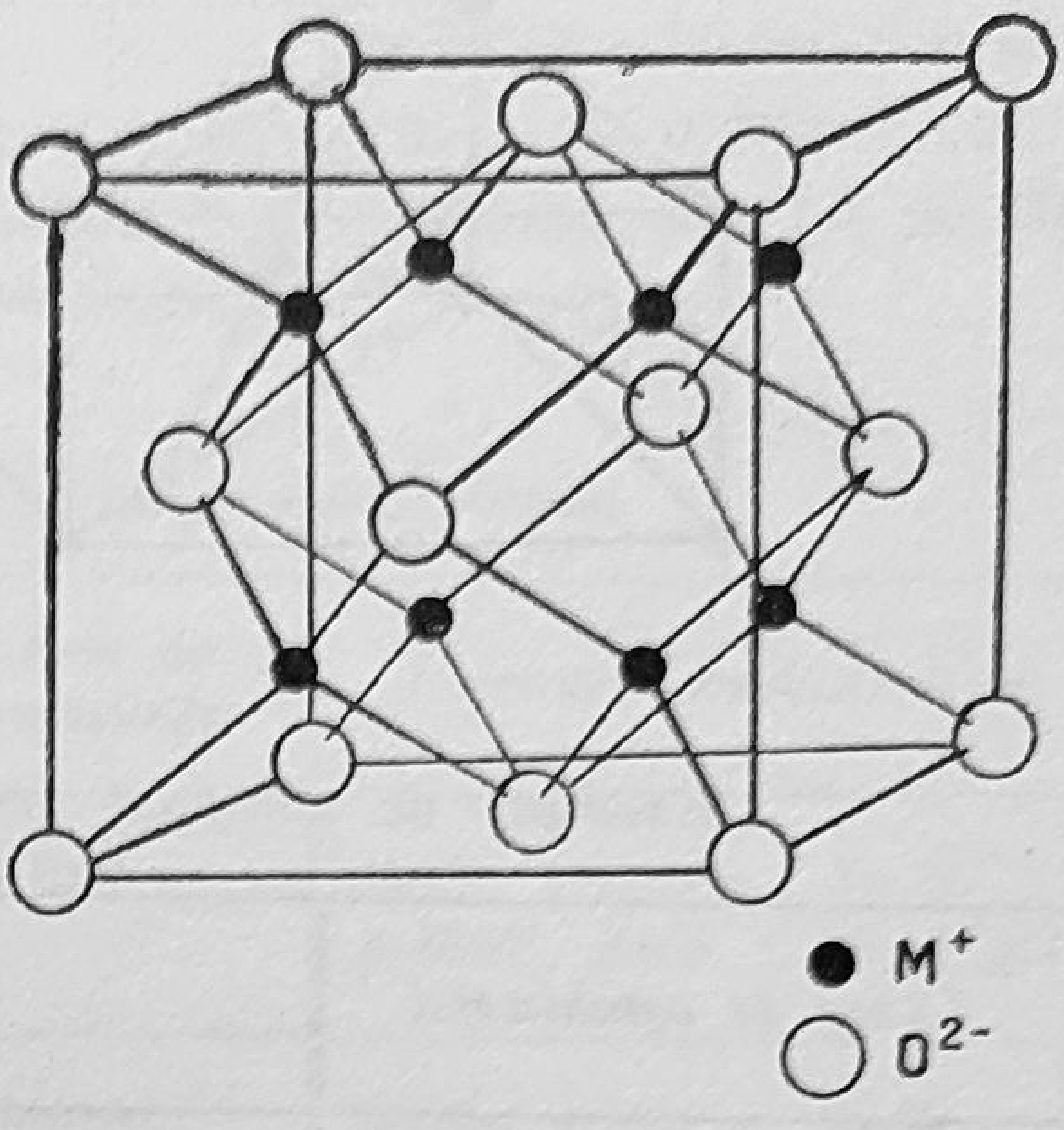


Fig. 2.18 Rețeaua antifluoritei.

Rețeaua rutilului TiO_2

Rutilul posedă o rețea pătratică cu coordinare Ti : 0 = 6 : 3. Din figura 2—19 se constată că fiecare ion de Ti^{4+} este înconjurat octaedric de șase ioni de O^{2-} aranjați într-o rețea hexagonală compactă. Totodată ionii de Ti^{4+} ocupă jumătate din golurile octaedrice iar fiecare ion de O^{2-} este înconjurat de trei ioni de Ti^{4+} situați în același plan după un aranjament triunghiular. În rețeaua rutilului cristalizează unele fluoruri, oxizi și oxizi dubli (tabela 2—12).

Tabela 2—11

Exemple de compuși cristalini cu rețele cubice de tipul antifluoritei

Clase de combinatii	*Formula combinatiilor*
Boruri	Be_2B
Carburi	Be_2C
Siliciuri	Mg_2Si, Ca_2Si, Ba_2Si, Co_2Si
Oxizi	Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O
Sulfuri	Li_2S, Na_2S, K_2S, Rb_2S, Cu_2S
Selenuri	Li_2Se, Na_2Se, K_2Se, Rb_2Se, Cu_2Se
Telururi	Li_2Te, Na_2Te, K_2Te
Combinații intermetalice	Mg_2Ge, Mg_2Sn, Mg_2Pb, CuSb, AgMgAs, AgZnAs, CuCdSb, CuMgBi, CuMgSb, CuMgSn, CuZnAs, LiMgN, LiZnN, LiMgP, LiZnP, Li_3AlN_2, Li_3GaN_2, LiMgAs, LiZnAs, MnCoSb, MnNiSb, NaMgAs, NaZnAs, NiMgSb, NiMgBi, Li_5SiP_3, Li_5GeP_3, Li_5TiP_3, Li_5SiAs_3, Li_5GeAs_3, $LiTiAs_3$
Complecși	$Cs_2[GeF_6]$, $[M(NH_3)_6]X_2$; M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni ; X = Cl^-, Br^-, I^-, v. tabela 11.4

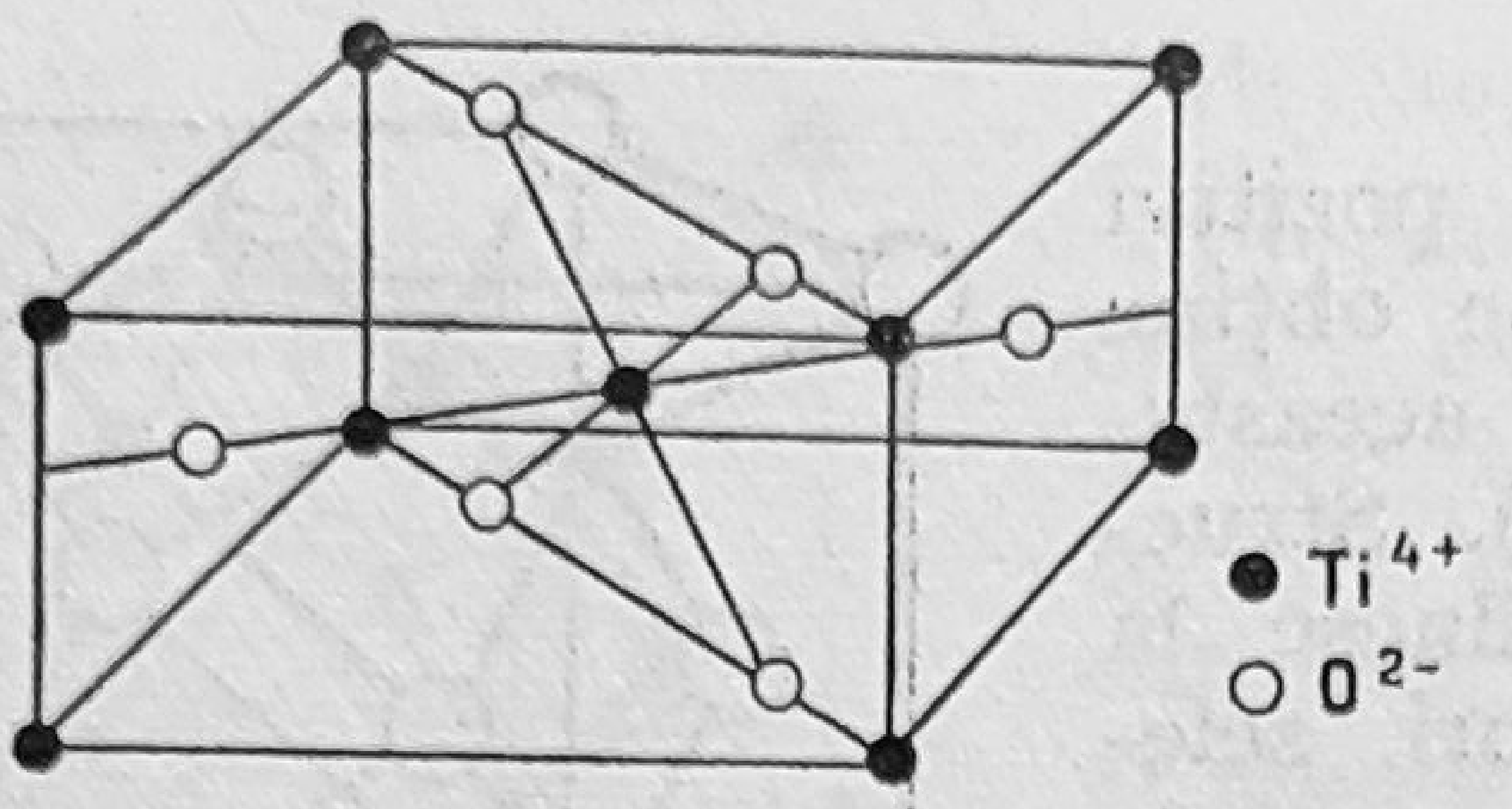


Fig. 2.19 Rețeaua rutilului (TiO_2).

Tabela 2.12

Exemple de compuși cristalini cu rețele tetragonale de tipul TiO_2

Clase de combinații	*Formula combinațiilor*
Fluoruri	MgF_2, CrF_2, MnF_2, FeF_2, CoF_2, NiF_2, ZnF_2, CdF_2
Oxizi	GeO_2, PbO_2, SnO_2, TiO_2, VO_2, NbO_2, MnO_2, RuO_2, OsO_2, IrO_2, CrO_2, RhO_2, MoO_2, WO_2, ReO_2, TcO_2 PtO_2
Oxizi dubli	$ZrGeO_4$, $CeGeO_4$, $ThGeO_4$, $CeVO_4$, $CrNbO_4$, $FeNbO_4$, $RhNbO_4$, $CrTaO_4$, $FeTaO_4$, $RhTaO_4$, $AlSbO_4$, $GaSbO_4$, $CrSbO_4$, $FeSbO_4$, $RhSbO_4$, $MgNb_2O_6$, $ZnNb_2O_6$, $FeNb_2O_6$, $CoNb_2O_6$, $NiNb_2O_6$, $MgTa_2O_6$, $ZnTa_2O_6$, $MnTa_2O_6$, $NiNb_2O_6$, $MgTa_2O_6$, $ZnTa_2O_6$, $MnTa_2O_6$, $FeTa_2O_6$, $CoTa_2O_6$, $NiTa_2O_6$, $MgSb_2O_6$, $ZnSb_2O_6$, $MnSb_2O_6$, $FeSb_2O_6$, $CoSb_2O_6$, $NiSb_2O_6$, $CaWO_4$, $BaWO_4$, $PbWO_4$, $CoMoO_4$, $BaMoO_4$, $PbMoO_4$, $LiCr_2MoO_8$, $NaCr_2MoO_8$, KCr_2MoO_8, $NaLa(WO_4)_2$, $Na_5La(WO_4)_4$, $Na_8La_2(WO_4)_7$, $Na_6La_4(WO_4)_9$.

2.7.1.2. REȚELE ATOMICE CU LEGĂTURI COVALENTE

Rețelele atomice sînt agregate tridimensionale, avînd punctele nodale ocupate de atomi uniți prin legături covalente orientate în spațiu, întocmai ca și în rețeaua diamantului. Cele mai frecvente sînt rețelele de tip blendă, würtzită, corindon, nichelină, pirită, etc.

Rețeaua blendei ZnS

Înlocuind cei patru atomi de carbon, în rețeaua diamantului din cele opt cuburi mici rezultate prin împărțirea cubului mare, cu atomi de zinc, iar

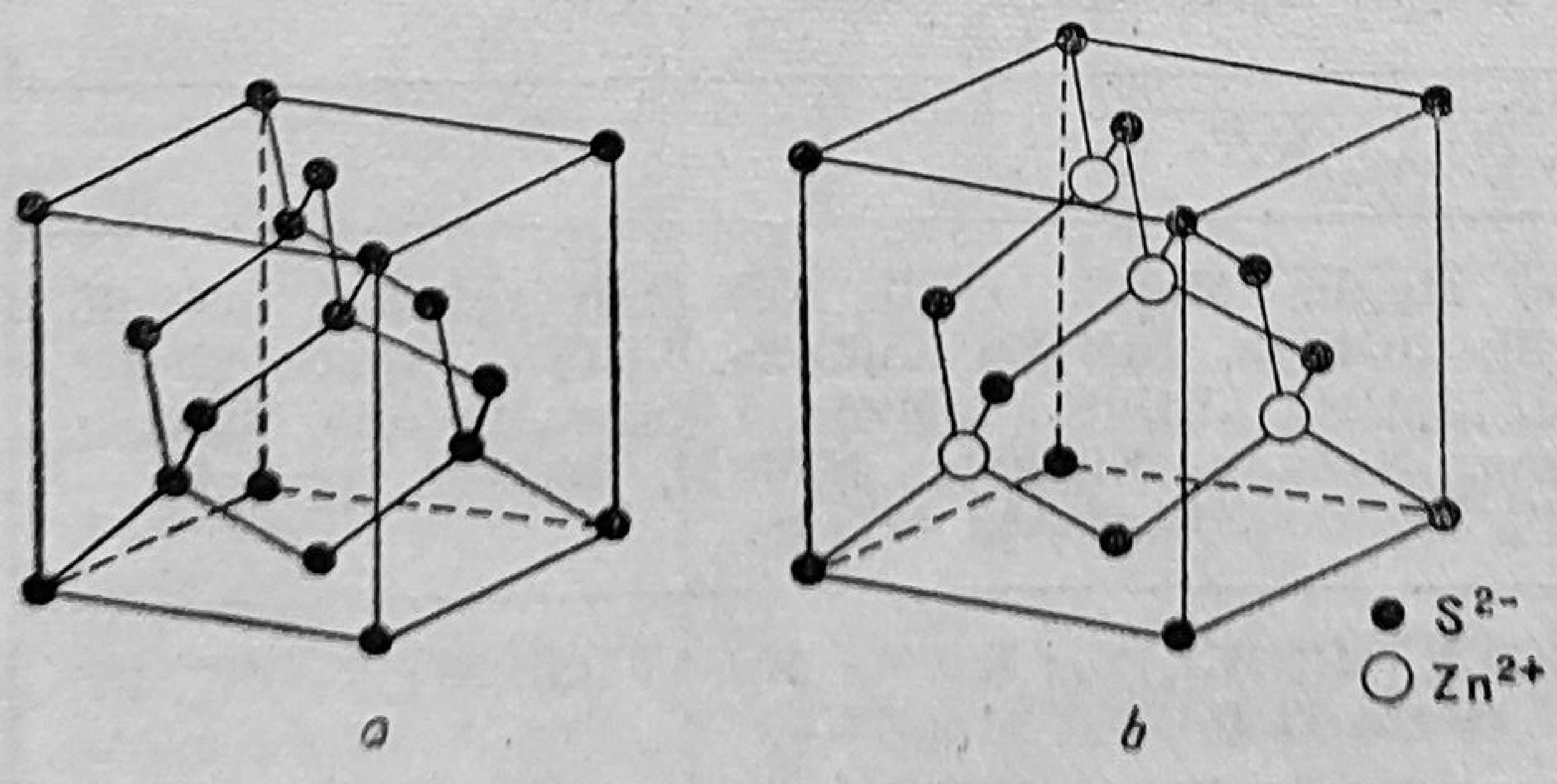


Fig. 2.20 Rețeaua diamantului (*a*) și rețeaua blendei (*b*).

atomii de carbon cu simetrie cubică cu fețe centrate, prin atomi de sulf, se obține rețeaua blendei, în care fiecare atom de zinc este înconjurat tetraedric de patru atomi de sulf și invers (fig. 2—20). În tabela 2—13 se dau cîteva exemple de compuși cu rețea de tip blendă.

Tabela 2—13

Exemple de compuși cristalini cu rețele cubice de tipul blendei

Clase de combinații	*Formula combinațiilor*	*Clase de combinații*	*Formula combinațiilor*
Hidruri	TiH, ZrH, Zr_4H, Pd_2H	Sulfuri	BeS, γ-Ga_2S_3, In_2S_3 β-MnS, ZnS, CdS, HgS
Fosfuri	AlP, GaP, InP	Selenuri	BeSe, β-MnSe, ZnSe, CdSe, HgSe
Arsenuri	AlAs, GaAs	Telururi	BeTe, BiTe, ZnTe, CdTe, HgTe
Antimonuri	AlSb, GaSb, InSb, SnSb	Poloniuri	BePo, ZnPo, CdPo
Oxizi	BeO, ZnO	Halogenuri	CuF, CuCl, CuBr, CuI, AgI

Rețeaua würtzitei ZnS

Rețeaua würtzitei este o rețea hexagonală compactă cu atomii orînduiți după o simetrie tetraedrică, derivînd din rețeaua blendei, printr-o translație a atomilor în stratul paralel cu planele compacte (fig. 2—21). În tabela 2—14 sînt trecuți compușii mai des întîlniți ce adoptă rețeaua würtzitei.

Rețeaua corindonului α-Al_2O_3

Corindonul cristalizează într-o rețea tridimensională cu simetrie romboedrică, în ciuda faptului că oxigenul formează o rețea hexagonal compactă în care ionii de aluminiu ocupă 2/3 din golurile octaedrice (fig. 2—22). Rețeaua se caracterizează prin existența unor legături covalente puternice, ce-i conferă mare duritate și explică totodată imposibilitatea de a avea o structură stratificată. Printre substanțele ce cristalizează în rețele de tip corindon se numără: α-Ga_2O_3, In_2O_3, Ti_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3, Mn_2O_3, Rh_2O_3, α-Fe_2O_3, Co_2O_3 și altele.

Rețeaua cupritului Cu_2O

Structura cupritului se încadrează în sistemul cubic, avînd un tip de rețea special, cu oxigenul dispus după o simetrie cubică cu fețe centrate, ocupînd totodată

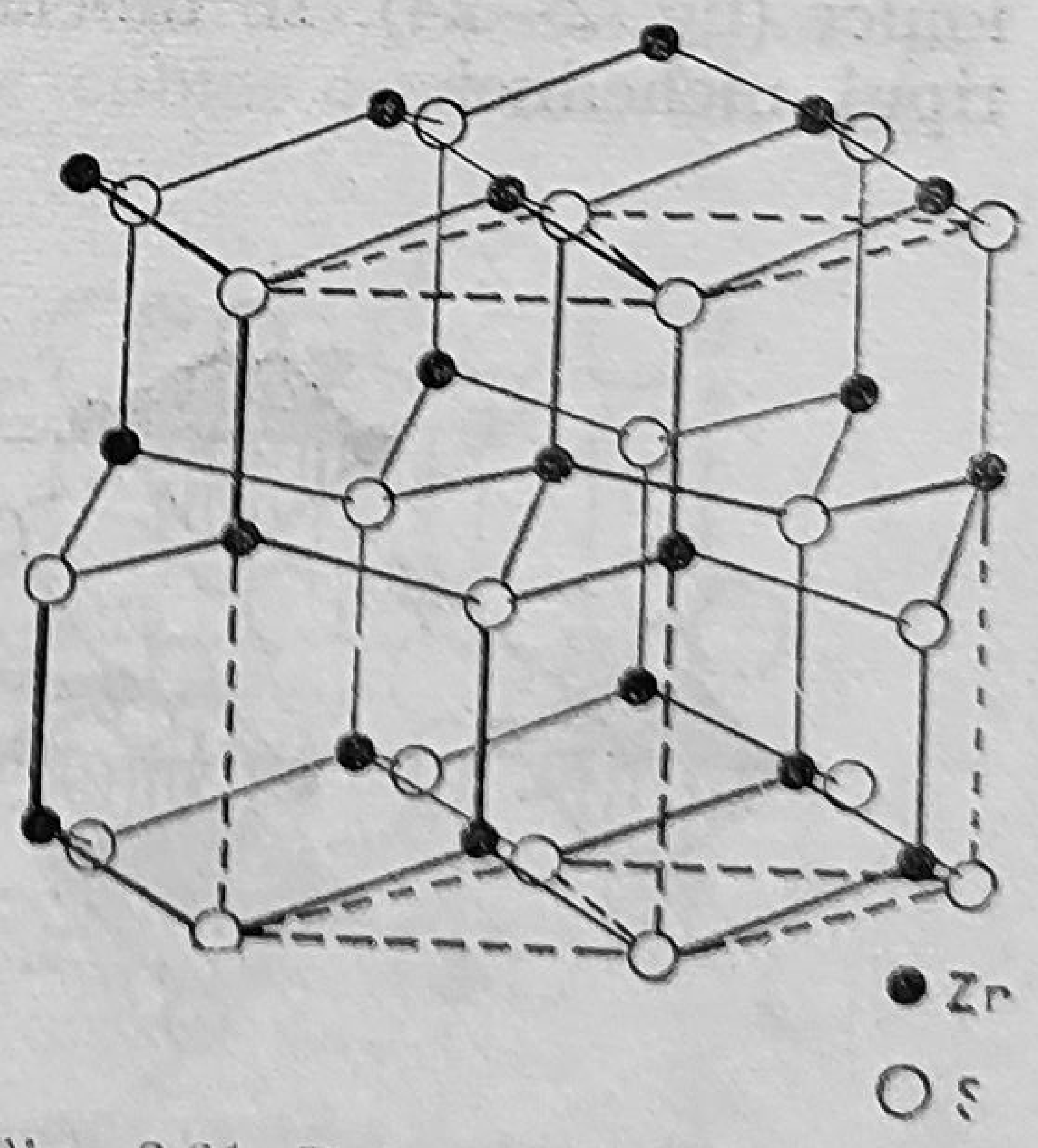


Fig. 2.21 Rețeaua würtzitei (ZnS)

Tabela 2–14

Exemple de compuși cristalini cu rețele hexagonale de tipul würtzitei

Clase de combinații	*Formula combinațiilor*
Hidruri	CrH, CuH
Nitruri	AlN, GaN, InN
Oxizi	BeO, CrO, ZnO
Sulfuri	Al_2S_3, β-Ge_2S_3, γ-MnS, ZnS, CdS, HgS
Selenuri	γ-MnSe, CdSe
Telururi	MgTe, ZnTe
Halogenuri	AgI

alternativ centrul a patru din cele opt cuburi derivate din cubul mare. În acest schelet, toți atomii de oxigen sînt legați între ei printr-un atom de cupru, iar fiecare atom de cupru se leagă prin două legături coordinative și două legături covalente (fig. 2–23). Asemănător cristalizează Ag_2O și Pb_2O.

Rețeaua nichelinei NiAs

Arsenura de nichel prezintă o rețea hexagonală cu coordinare Ni : As = = 6 : 6, atomii de arsen fiind aranjați după o simetrie hexagonal compactă, iar cei de nichel ocupînd golurile octaedrice. Prin aceasta fiecare atom de Ni este înconjurat octaedric de șase atomi de As și de doi atomi de Ni apropiați, situați pe verticală, legăturile Ni–As fiind mai mult covalente decît ionice (fig. 2–24). În tabela 2–15 se dau exemple de compuși cu rețea de tipul nichelinei.

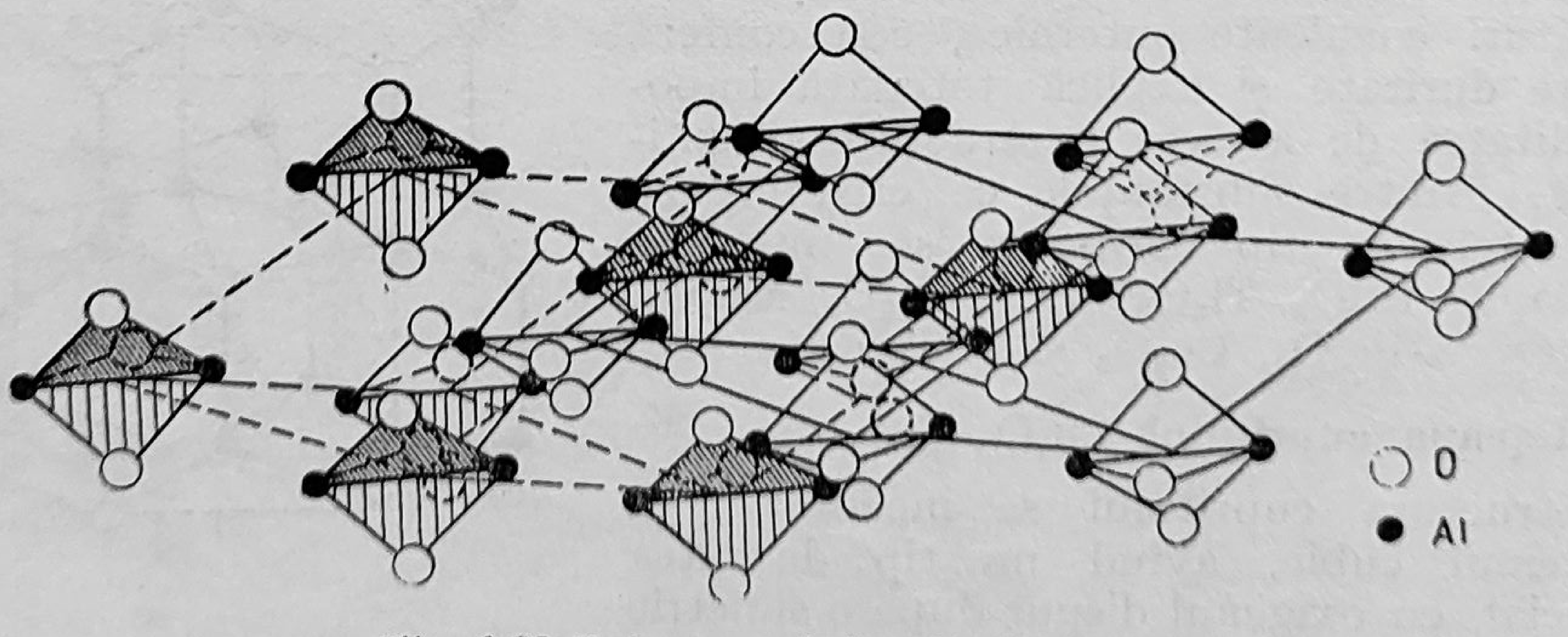


Fig. 2.22 Rețeaua corindonului (α-Al_2O_3).

Tabela 2—14

Exemple de compuşi cristalini cu reţele hexagonale de tipul würtzitei

Clase de combinaţii	*Formula combinaţiilor*
Hidruri	CrH, CuH
Nitruri	AlN, GaN, InN
Oxizi	BeO, CrO, ZnO
Sulfuri	Al_2S_3, β-Ge_2S_3, γ-MnS, ZnS, CdS, HgS
Selenuri	γ-MnSe, CdSe
Telururi	MgTe, ZnTe
Halogenuri	AgI

alternativ centrul a patru din cele opt cuburi derivate din cubul mare. În acest schelet, toţi atomii de oxigen sînt legaţi între ei printr-un atom de cupru, iar fiecare atom de cupru se leagă prin două legături coordinative şi două legături covalente (fig. 2—23). Asemănător cristalizează Ag_2O şi Pb_2O.

Reţeaua nichelinei NiAs

Arsenura de nichel prezintă o reţea hexagonală cu coordinare Ni : As = = 6 : 6, atomii de arsen fiind aranjaţi după o simetrie hexagonal compactă, iar cei de nichel ocupînd golurile octaedrice. Prin aceasta fiecare atom de Ni este înconjurat octaedric de şase atomi de As şi de doi atomi de Ni apropiaţi, situaţi pe verticală, legăturile Ni—As fiind mai mult covalente decît ionice (fig. 2—24). În tabela 2—15 se dau exemple de compuşi cu reţea de tipul nichelinei.

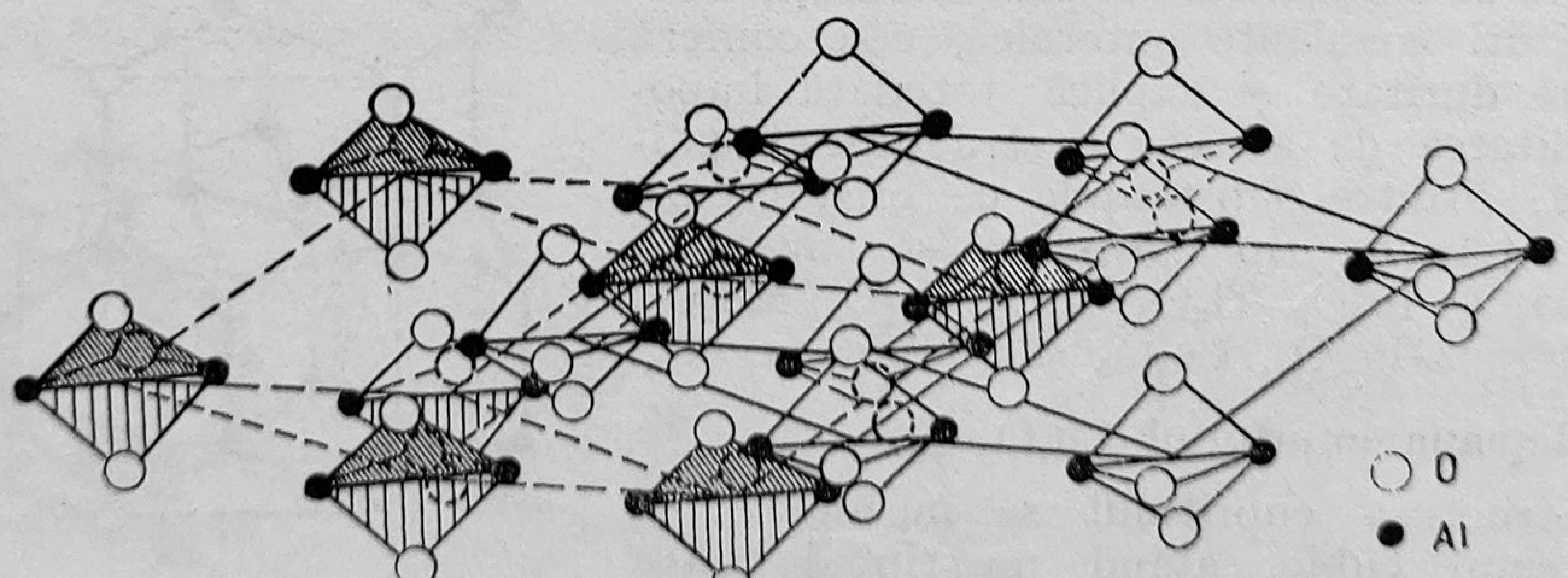


Fig. 2.22 Reţeaua corindonului (α-Al_2O_3).

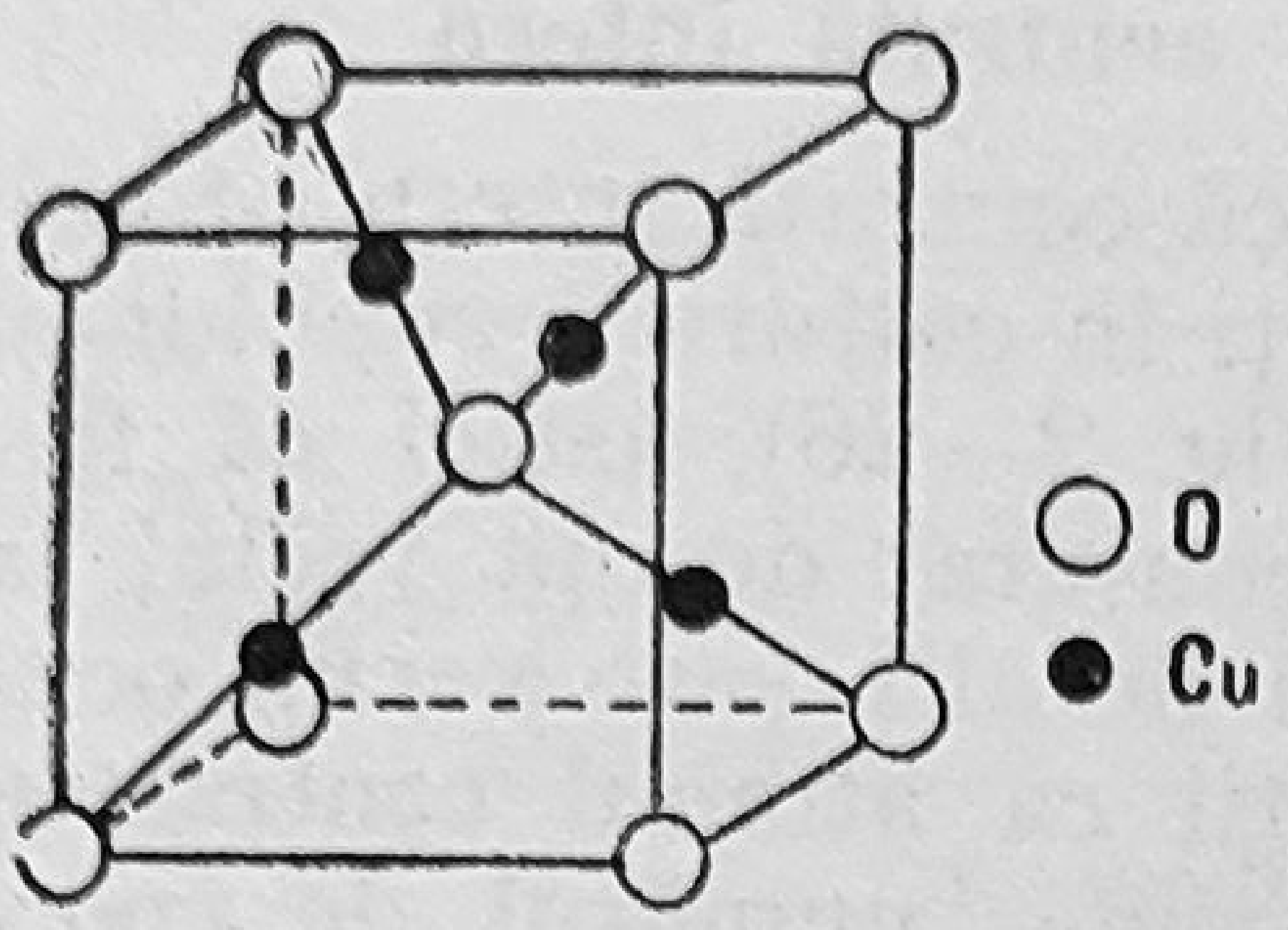


Fig. 2.23 Rețeaua cupritului (Cu_2O).

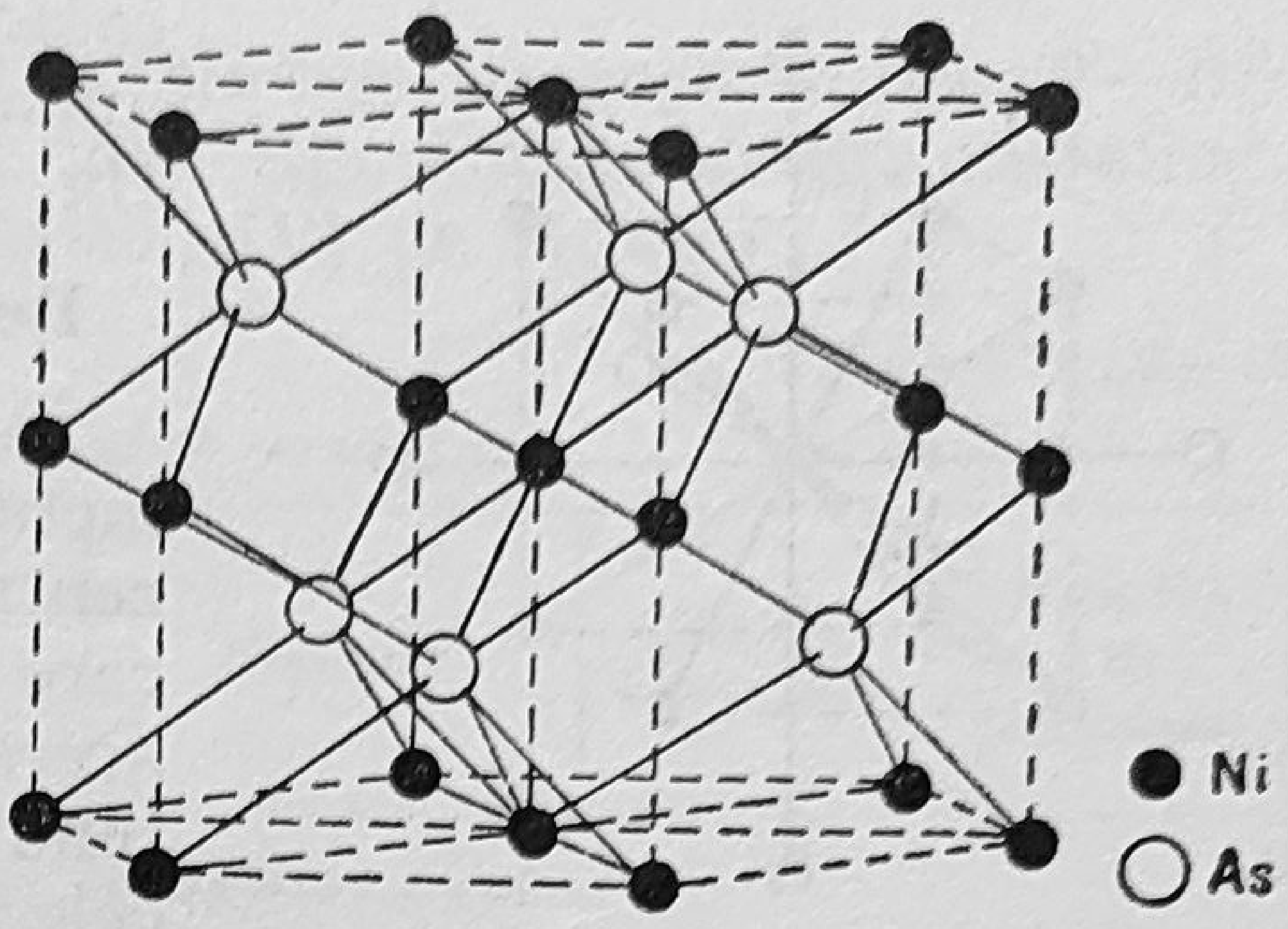


Fig. 2.24 Rețeaua nichelinei (NiAs).

Tabela 2—15

Exemple de compuși cristalini cu rețele hexagonale de tipul NiAs

Clase de combinații	*Formula combinațiilor*
Arsenuri	CsAs, NiAs, MnAs
Antimonuri	PbSb, CrSb, MnSb, FeSb, CoSb, PtSb, TiSb, NiSb, PdSb
Sulfuri	TiS, VS, NbS, CrS, FeS, CoS, NiS, US
Selenuri	TiSe, VSe, CrSe, FeSe, CoSe, NiSe
Telururi și altele	TiTe, VTe, MnTe, FeTe, CoTe, NiTe, CrFe, PdTe, IrSn, PtSn, AuSn, MnBi, NiBi

Rețeaua piritei FeS_2

Grupe biatomice de S_2 unite între ele printr-o legătură covalentă, ocupă alternativ cu atomii de Fe nodurile unei rețele cubice centrate, întocmai ca în NaCl, realizînd coordinare 6 : 6 (fig. 2—25).

Printre substanțele cu rețea de tipul piritei se găsesc unele sulfuri și telururi : MnS_2, RuS_2, RhS_2, OsS_2, CoS_2, NiS_2, $MnTe_2$, $RuTe_2$, $OsTe_2$, etc.

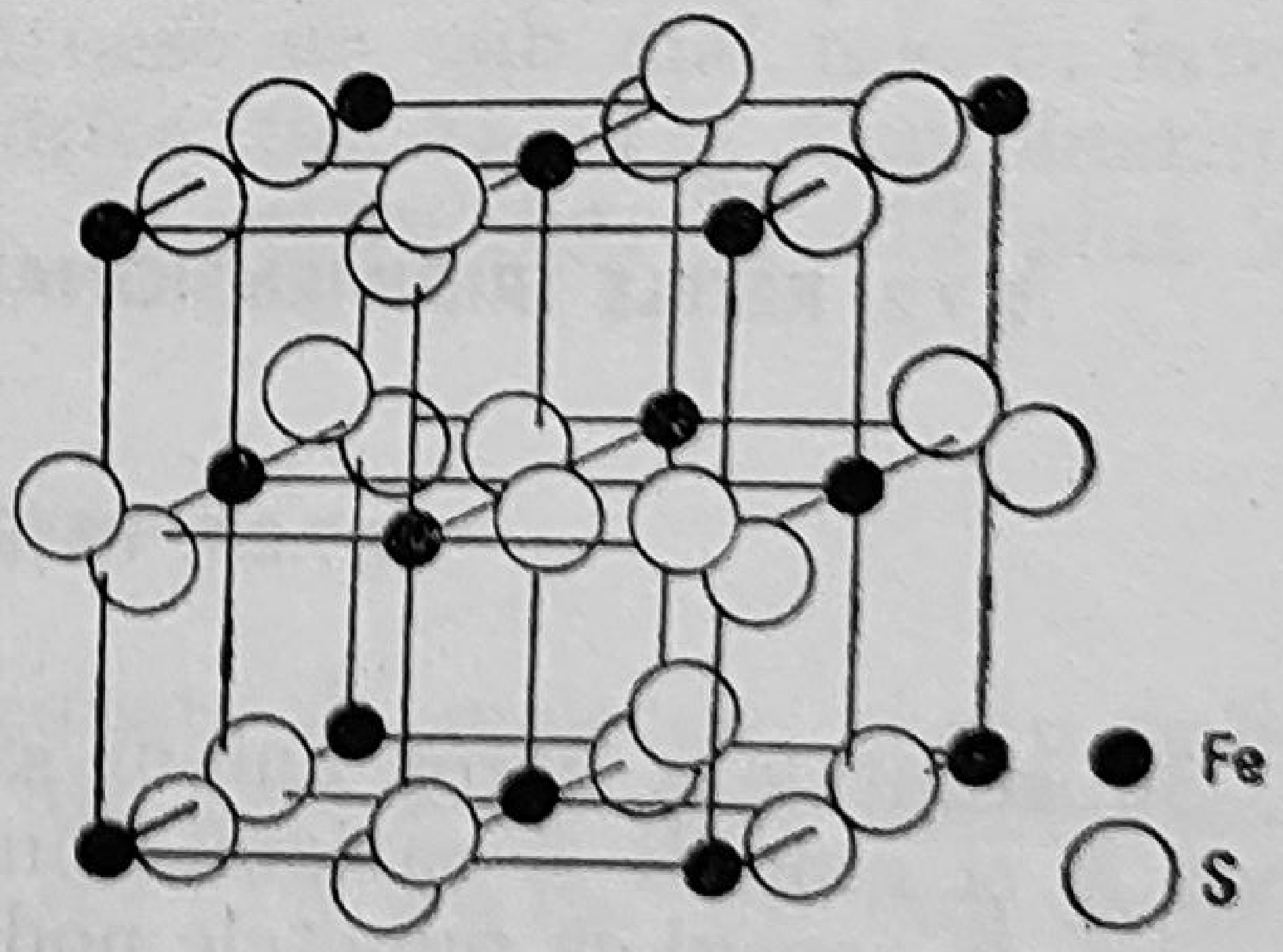


Fig. 2.25 Rețeaua piritei (FeS_2).

2.7.1.3. REȚELE ATOMICE CU LEGĂTURI METALICE (REȚELE METALICE)

Metalele în general tind să cristalizeze în structuri relativ împachetate compact de tipul : *cubic centrat intern,* *cubic compact și hexagonal compact*, cu unele excepții întîlnite la Mn, Ga, In, Sn, Hg, și altele.

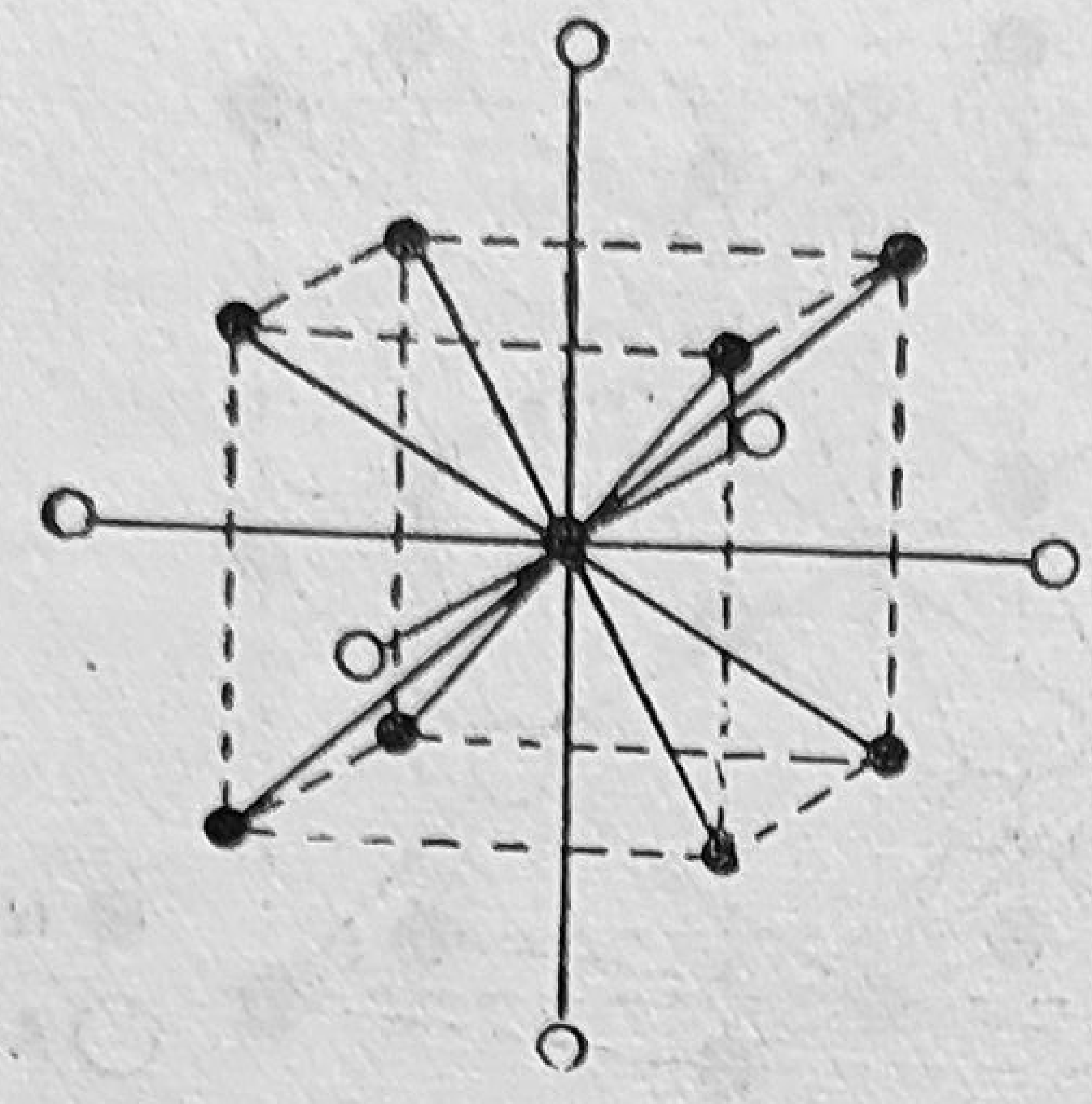
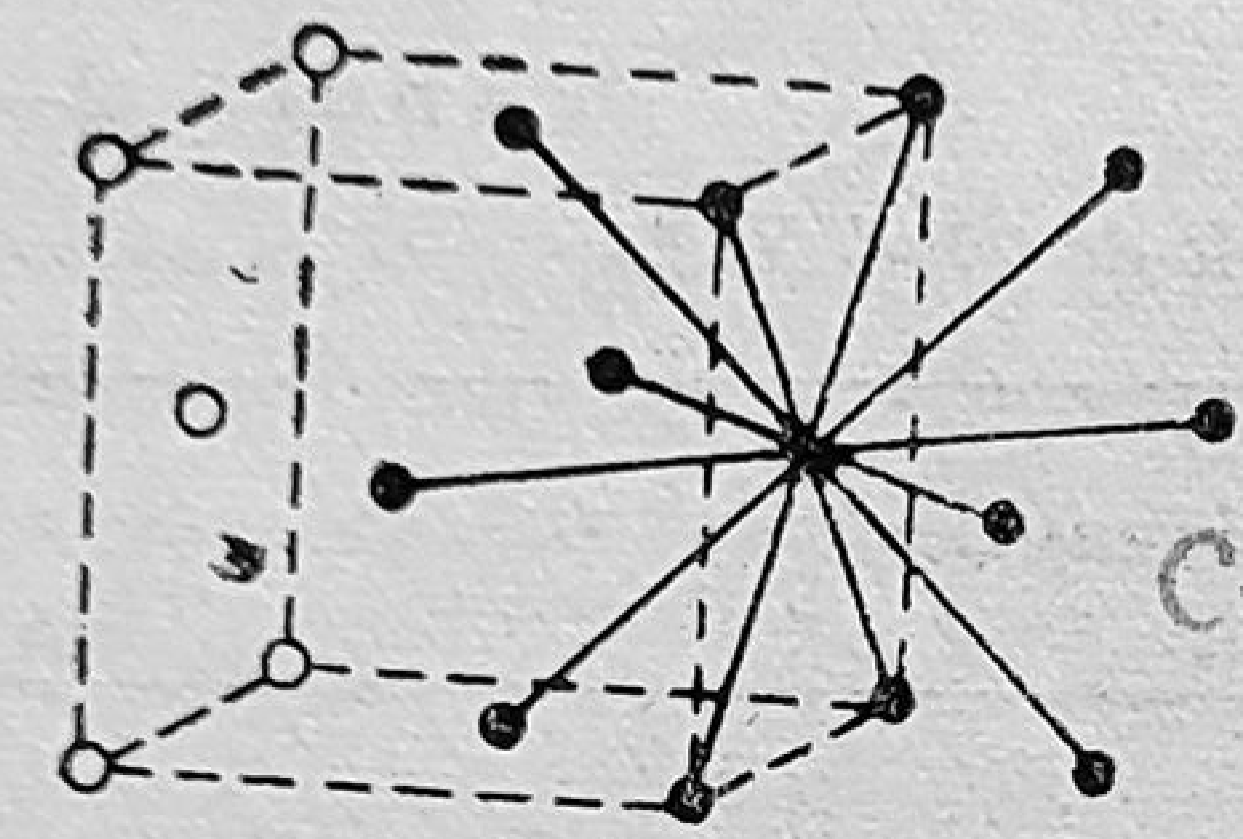


Fig. 2.26 Rețea cubică centrată intern.

c.c.i

Rețeaua cubică centrată intern

În rețeaua cubică centrată intern, atomii metalici sînt situați în colțurile cubului și centrul acestuia (fig. 2—26), astfel că fiecare atom este înconjurat de opt vecini la aceeași distanță și de alți șase vecini ocupînd aceleași poziții ca atomul central în cele șase cuburi vecine, numărul de coordinare fiind opt, respectiv 14. Rețeaua cubică centrată intern este caracteristică următoarelor metale: Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, Pb, β-Ti, β-Zr, β-Hf, V ,Nb, Ta, α-Cr, α-Mo, α-W, α-Fe și U.



ccf

Fig. 2.27 Rețeaua cubică compactă.

Rețeaua cubică compactă

α-Ca, α-Sr, Al, Tl, Sn, β-Sc, β-La, Cr, β-Fe, β-Co, β-Ni, Rh, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Ac și Th cristalizează în rețele cubice compacte cu fețe centrate, în care atomii metalici se găsesc în colțurile cubului și centrele fețelor (fig. 2—27), fiecare atom fiind înconjurat de 12 vecini ($N.C. = 12$).

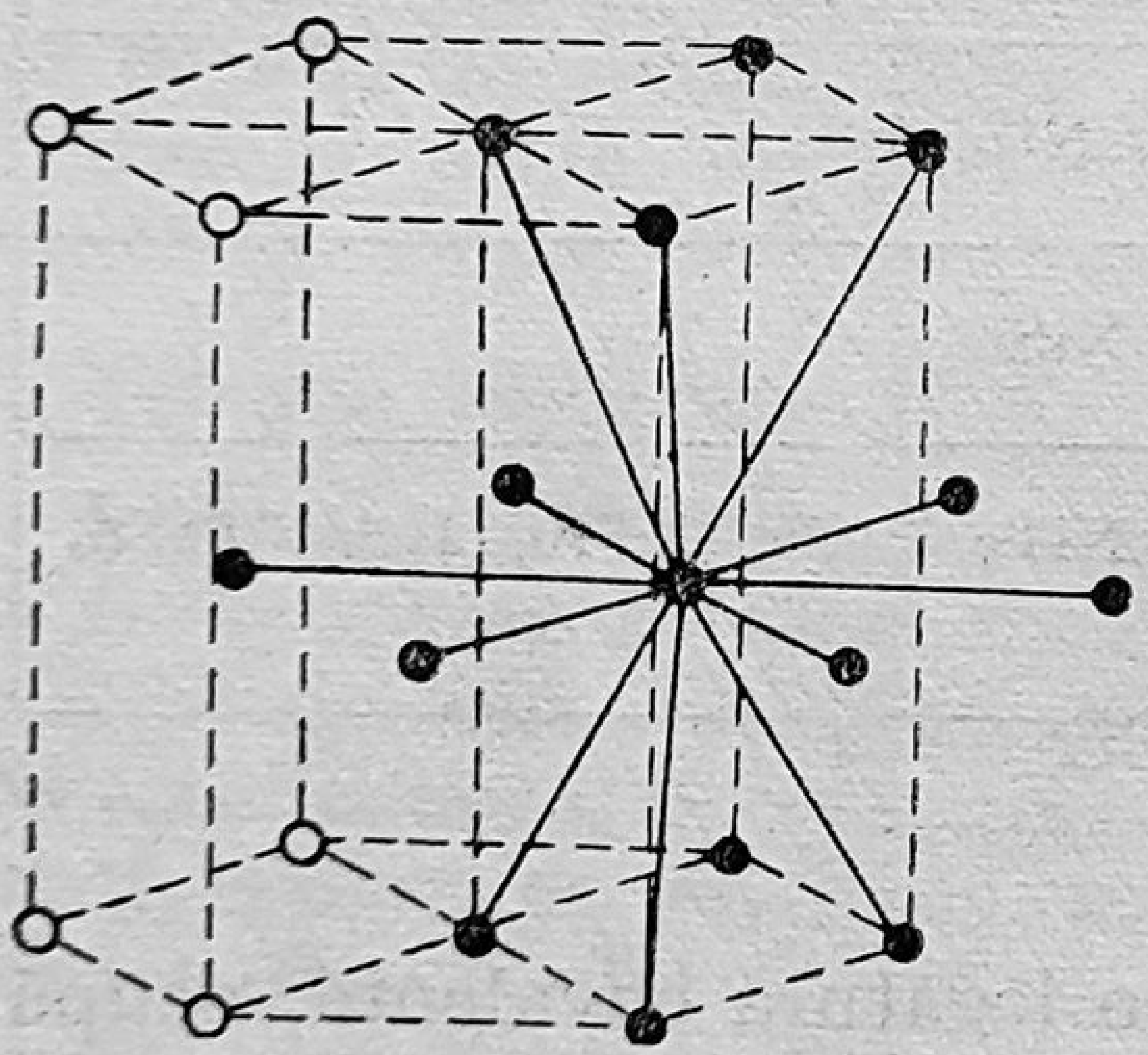


Fig. 2.28 Rețea hexagonală compactă.

Rețeaua hexagonal compactă

Un număr important de metale printre care: Be, Mg, β-Ca, β-Sr, Tl, α-Sc, Y, α-La, Ce, Pr, Nd, Ho, Er, α-Ti, α-Zr, α-Hf, β-Cr, β-Mo, Tc, Re, α-Co, α-Ni, Ru, Os, Zn, Cd, cristalizează în rețea hexagonal compactă, avînd atomii localizați în colțurile unui hexagon, în centrul bazelor și încă în trei poziții situate în interior în plan ecuatorial, sub forma unui triunghi echilateral (fig. 2—28).

2.7.2. REȚELE TRIDIMENSIONALE CONȚINÎND DOUĂ FELURI DE LEGĂTURI

2.7.2.1. REȚELE DE IONI COMPLECȘI

Substanțele a căror anioni sau cationi sînt complecși (în egală măsură pot fi și anionii și cationii complecși), la bază sînt constituite din rețele ionice, în sensul că punctele nodale ale rețelei sînt ocupate de ioni cu sarcini opuse, într-un anumit mod. Totodată, ele conțin și un alt tip de legături în cadrul ionilor complecși, legături caracteristice acestora (tabela 2—16). Pentru exemplificare ne vom referi la două tipuri de substanțe cristaline: carbonatul de calciu și hexacloroplatinatul (IV) de potasiu.

Tabela 2—16

Tipuri de rețele tridimensionale conținînd două feluri de legături

Felul particulelor	*Numele structurii*	*Formula*	*Sistemul cristalin*	*Numărul de coordinare*
1. *Rețele de ioni complecși cu legături covalente în complecși și legături ionice între ioni*				
Ioni complecși	Calcită	$CaCO_3$	Romboedric	
	Tetracloroplatinat (II) de K	$K_2[PtCl_4]$	Pătratic	4
	Hexatiocianatoplatinat (IV) de K	$K_2[Pt(SCN)_6]$	Hexagonal	6
	Hexacloroplatinat (IV) de K	$K_2[PtCl_6]$	Cubic	6
	Octacianomolibdat (VI) de K	$K_2[Mo(CN)_8]$	Rombic	8
2. *Rețele moleculare cu legături covalente sau ionice în straturi și legături van der Waals între straturi*				
Molecule	Tetraiodura de staniu	SnI_4	Cubic	
	Tetrabromura de titan	$TiBr_4$	Cubic	
	Tetraiodura de titan	TiI_4	Cubic	

Rețeaua calcitei $CaCO_3$

Înlocuind în rețeaua clorurii de sodiu poziția ionilor de Na^+ cu ioni de Ca^{2+} și a ionilor de Cl^- cu ioni de CO_3^{2-} și turtind rețeaua după una din diagonalele cubului, se obține rețeaua romboedrică a calcitei (fig. 10—1). Forțele de rețea se compun din două tipuri de legături: legături covalente în interiorul ionilor de carbonat și legături ionice între ionii Ca^{2+} și CO_3^{2-}. În acest tip de rețea mai cristalizează unii azotați ($LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3, $TlNO_3$), unii carbonați ($MgCO_3$, $ZnCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$, $CoCO_3$, $NiCO_3$), borați ($ScBO_3$, $InBO_3$, YBO_3) și alții.

Rețeaua hexacloroplatinatului (IV) de potasiu $K_2[PtCl_6]$

$K_2[PtCl_6]$ cristalizează într-o rețea cubică centrată în care ionii complecși de $PtCl_6^{2-}$ cu structură octaedrică sînt dispuși în colțurile cubului și centrul fețelor, iar ionii de potasiu alcătuesc un cub mai mic în interiorul cubului mare, ocupînd golurile tetraedrice (fig. 11—11). Combinațiile complexe pot cristaliza și în alte tipuri de rețele (fig. 11—12 pînă la fig. 11—16).

2.7.2.2. REȚELE MOLECULARE

În cazul în care nodurile rețelelor sînt ocupate de molecule bi-sau poliatomice, ori de molecule covalente, avem de a face cu *rețele moleculare*, forțele de rețea fiind mai ales de tipul van der Waals. Un bun exemplu îl constituie rețeaua tetraiodurii de staniu (SnI_4). Așa cum se vede din figura 2—29, rețeaua propriu zisă este o rețea cubică, în care mole-

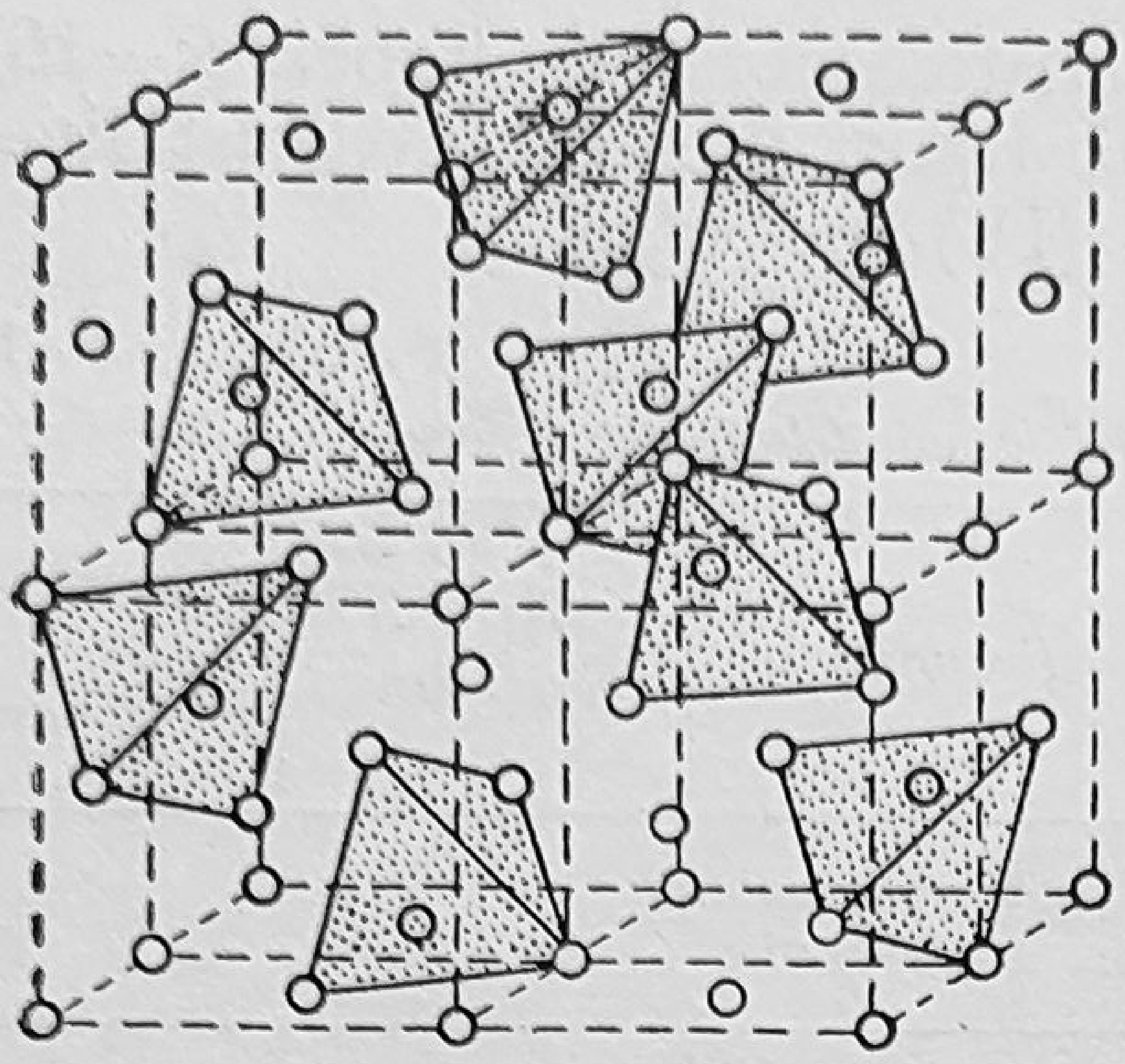


Fig. 2.29 Rețeaua moleculară a SnI_4.

culele tetraedrice de SnI_4, două cîte două, ocupă alternativ poziții în patru din cele opt cuburi mai mici în care se împarte cubul mare. În timp ce atomii de staniu ai fiecărui tetraedru, se găsesc chiar în punctele nodale ale rețelei cubice mari, atomii de iod ocupă centrul fețelor cuburilor mai mici în care se găsesc dispuse tetraedrele, în sensul că centrele a trei fețe revin atomilor de iod provenind de la unul din tetraedre, iar celelalte trei centre ale fețelor revin celor trei atomi de iod ai celui de al doilea tetraedru. Rețele asemănătoare întîlnim la GeI_4, $TiBr_4$ și TiI_4.

2.7.3. REȚELE STRATIFICATE

Rețelele stratificate sînt alcătuite din straturi bidimensionale infinite, orientate paralel. În cadrul straturilor, atomii componenți pot fi legați covalent, parțial covalent sau parțial ionic, iar între straturi legăturile sînt mai slabe, de tipul van der Waals sau legături de hidrogen (tabela 2—17).

Tabela 2—17

Tipuri de rețele stratificate

Numele structurii	*Formula*	*Sistemul cristalin*	*Numărul de coordinare* M : A
1. Rețele cu legături covalente sau ionice în straturi și legături van der Waals între straturi			
Iodura de cadmiu	CdI_2	Hexagonal	6 : 3
Clorura de cadmiu	$CdCl_2$	Romboedric	6 : 3
Molibdenita	MoS_2	Hexagonal	6 : 3
Trioxidul de molibden	α-MoO_3	Ortorombic	6
Oxidul de staniu	SnO	Pătratic	4
Oxidul de plumb	β-PbO	Pătratic	4
Oxidul de cesiu	Cs_2O	Cubic	4 : 8
2. Rețele cu legături covalente sau ionice în straturi și legături de hidrogen între straturi			
Hidroxidul de litiu	LiOH	Tetragonal	4
Hidroxidul de aluminiu	$Al(OH)_3$	Monoclin	6

2.7.3.1. REȚELE STRATIFICATE CU LEGĂTURI VAN DER WAALS ÎNTRE STRATURI

Dintre *rețelele stratificate* ce conțin *legături* van der Waals între straturi, în afară de rețeaua grafitului, un loc important îl ocupă rețelele de tipul CdI_2 și $CdCl_2$.

Rețeaua iodurii de cadmiu CdI_2

Rețeaua iodurii de cadmiu se caracterizează printr-o simetrie hexagonală avînd straturi triple bidimensionale infinite, orientate paralel în care un plan de ioni de cadmiu se află situat între două planuri de ioni de iod, astfel că fiecare ion de iod este înconjurat de trei ioni de cadmiu, iar fiecare ion de cadmiu este înconjurat octaedric de șase ioni de iod (fig. 2—30). Cele mai cunoscute substanțe cu rețele de tipul iodurii de cadmiu sînt trecute în tabela 2—18.

Tabela 2—18

Exemple de compuși cristalini cu rețele hexagonale stratificate de tipul CdI_2

Clase de combinații	*Formula combinațiilor*
Sulfuri	SnS_2, TiS_2, ZrS_2, TaS_2, ReS_2, PtS_2
Selenuri	$TiSe_2$, $ZrSe_2$, VSe_2, $PtSe_2$
Telururi	$NiTe_2$, $PdTe_2$, $PtTe_2$, $CaTe_2$
Halogenuri	$MgBr_2$, CaI_2, MgI_2, GeI_2, PbI_2, YbI_2, $TiCl_2$, TiI_2, $MnBr_2$, MnI_2, $FeBr_2$, FeI_2, $CoBr_2$, CoI_2, $NiBr_2$, NiI_2, ZnI_2, $CdBr_2$, CdI_2
Hidroxizi	$Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cd(OH)_2$

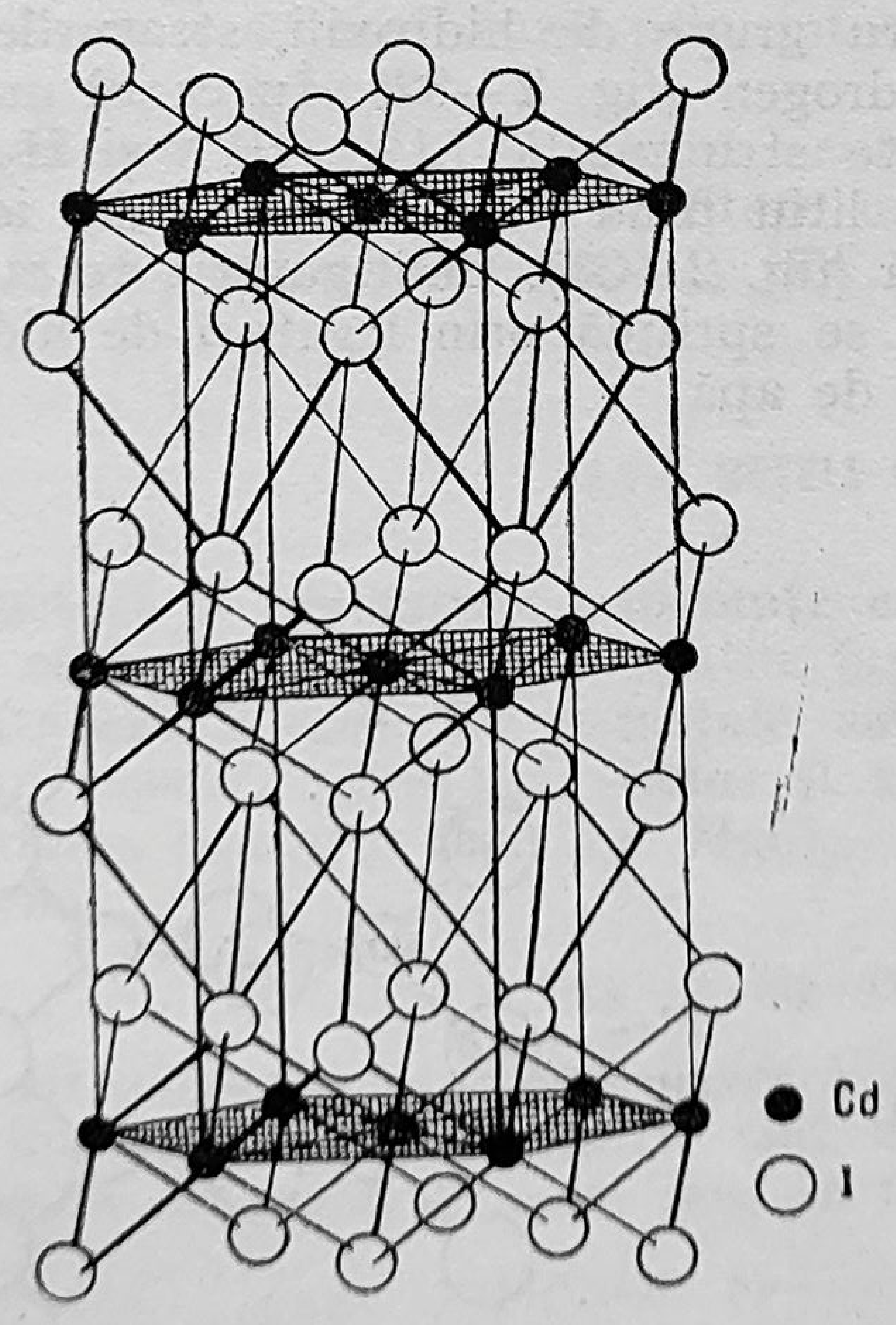


Fig. 2.30 Rețeaua CdI_2.

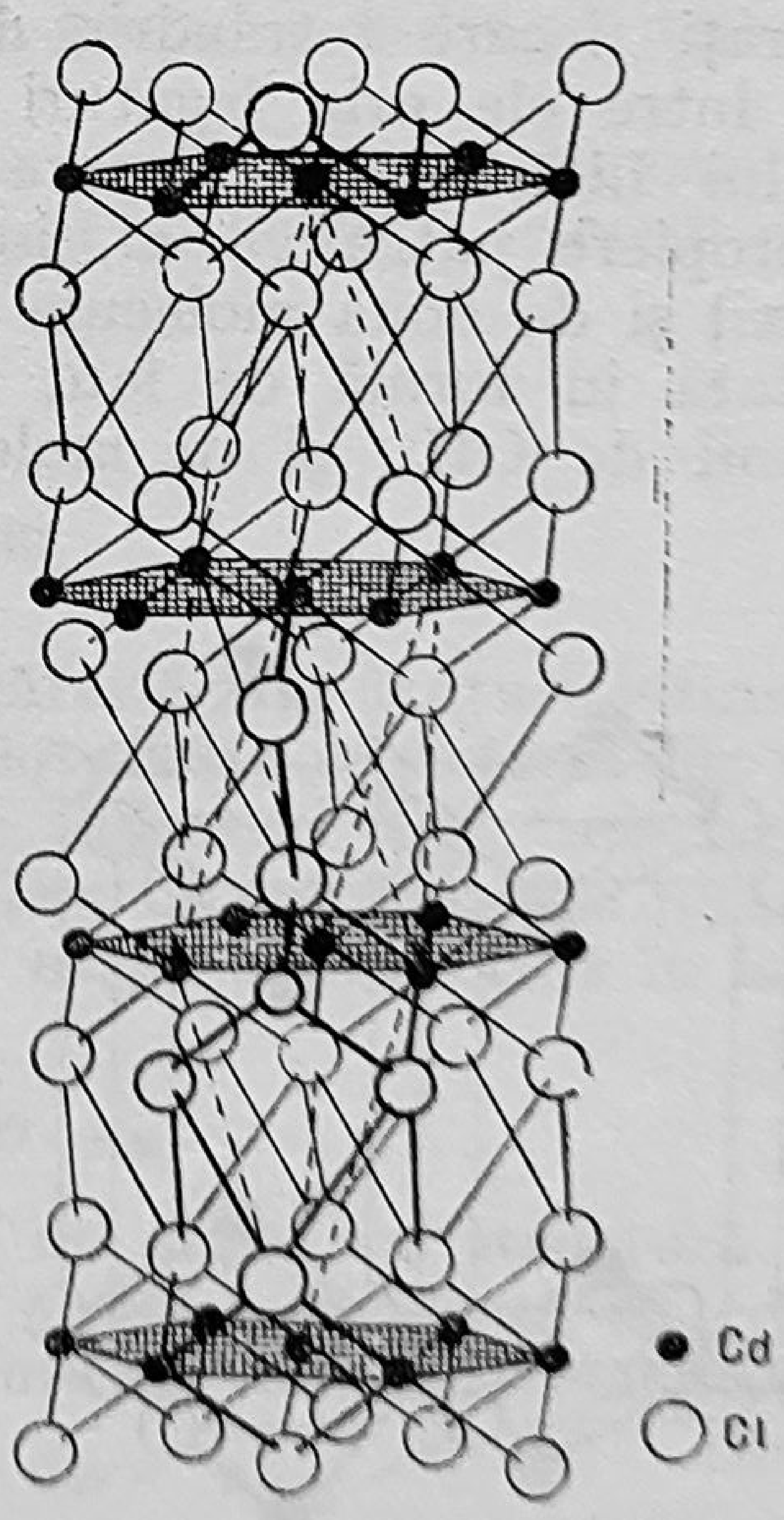


Fig. 2.31 Rețeaua $CdCl_2$.

Rețeaua clorurii de cadmiu $CdCl_2$

Structural rețeaua clorurii de cadmiu romboedrică este similară celei de iodură de cadmiu, de care se deosebește prin faptul că prezintă o simetrie cubică (fig. 2—31). Rețele de acest tip întîlnim la numeroase substanțe, o parte fiind descrise în tabela 2—19.

Tabela 2—19

Exemple de compuși cristalini cu rețele romboedrice stratificate de tipul $CdCl_2$

Clase de combinații	*Formula combinațiilor*
Sulfuri	NbS_2, TaS_2
Cloruri	$MgCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$, $RhCl_2$, $PdCl_2$, $PtCl_2$
Bromuri	$MnBr_2$, $ZnBr_2$, $CdBr_2$, $HgBr_2$
Ioduri	HgI_2, NiI_2

2.7.3.2. REȚELE STRATIFICATE CU LEGĂTURI DE HIDROGEN

În cazul unor hidroxizi metalici cum sînt cei de litiu și aluminiu, avînd *rețele stratificate*, între straturile lor se stabilesc *legături de hidrogen.*

Rețeaua hidroxidului de litiu LiOH

În rețeaua stratificată a hidroxidului de litiu, atomii de litiu sînt înconjurați fiecare tetraedric de patru grupe de hidroxili, straturile fiind unite între ele prin legături de hidrogen (fig. 2—32). În cazul monohidratului $LiOH \cdot H_2O$ fiecare unitate structurală Li^+, OH^- și H_2O are în apropiere patru vecini, ionii de litiu fiind înconjurați de doi ioni de hidroxil și de două molecule de apă (fig. 2—33). Configurația tetraedrică rezultată în formă de lanț dublu se sprijină prin legături de hidrogen de ionii de OH^- și de moleculele de apă.

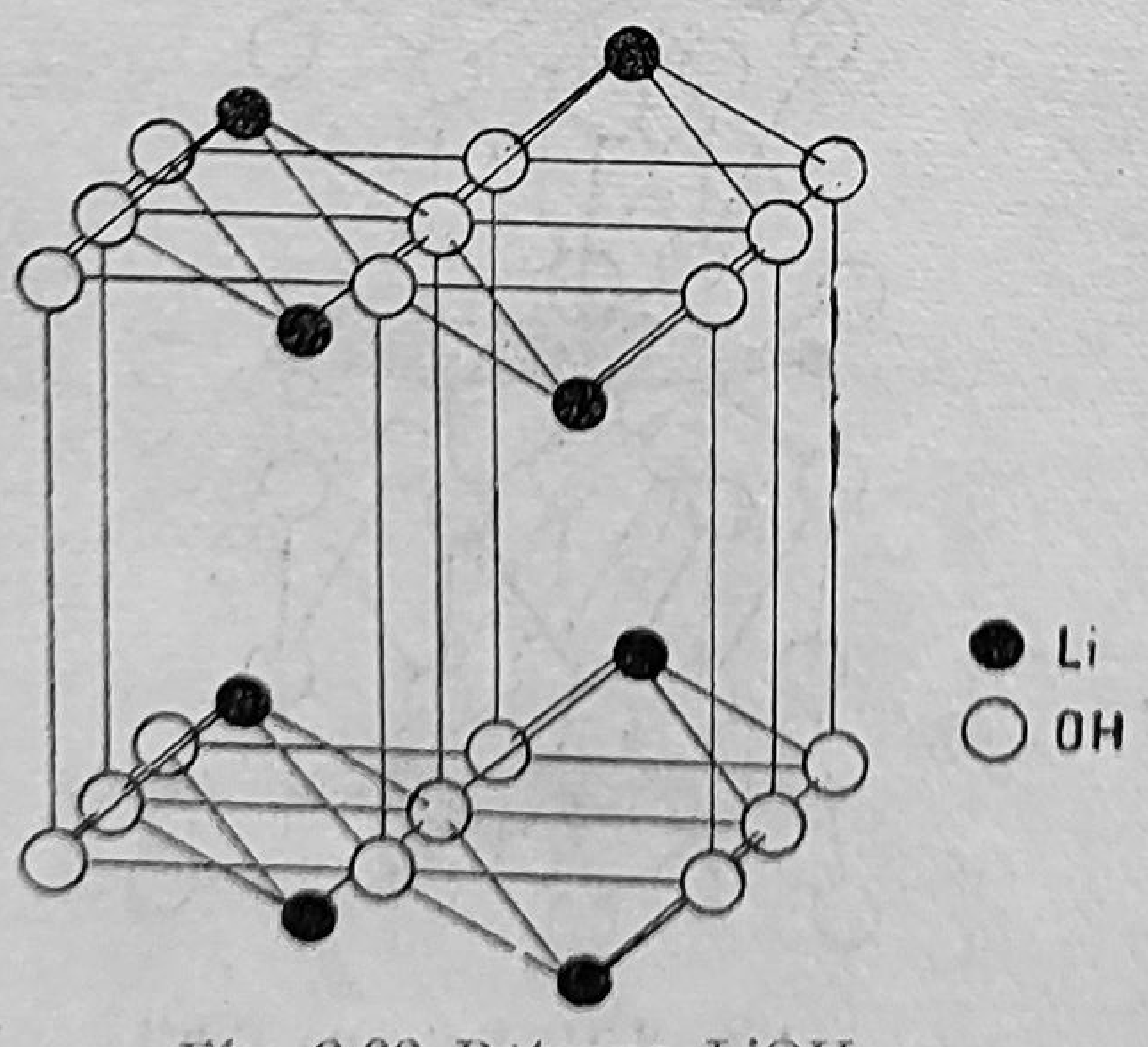


Fig. 2.32 Rețeaua LiOH.

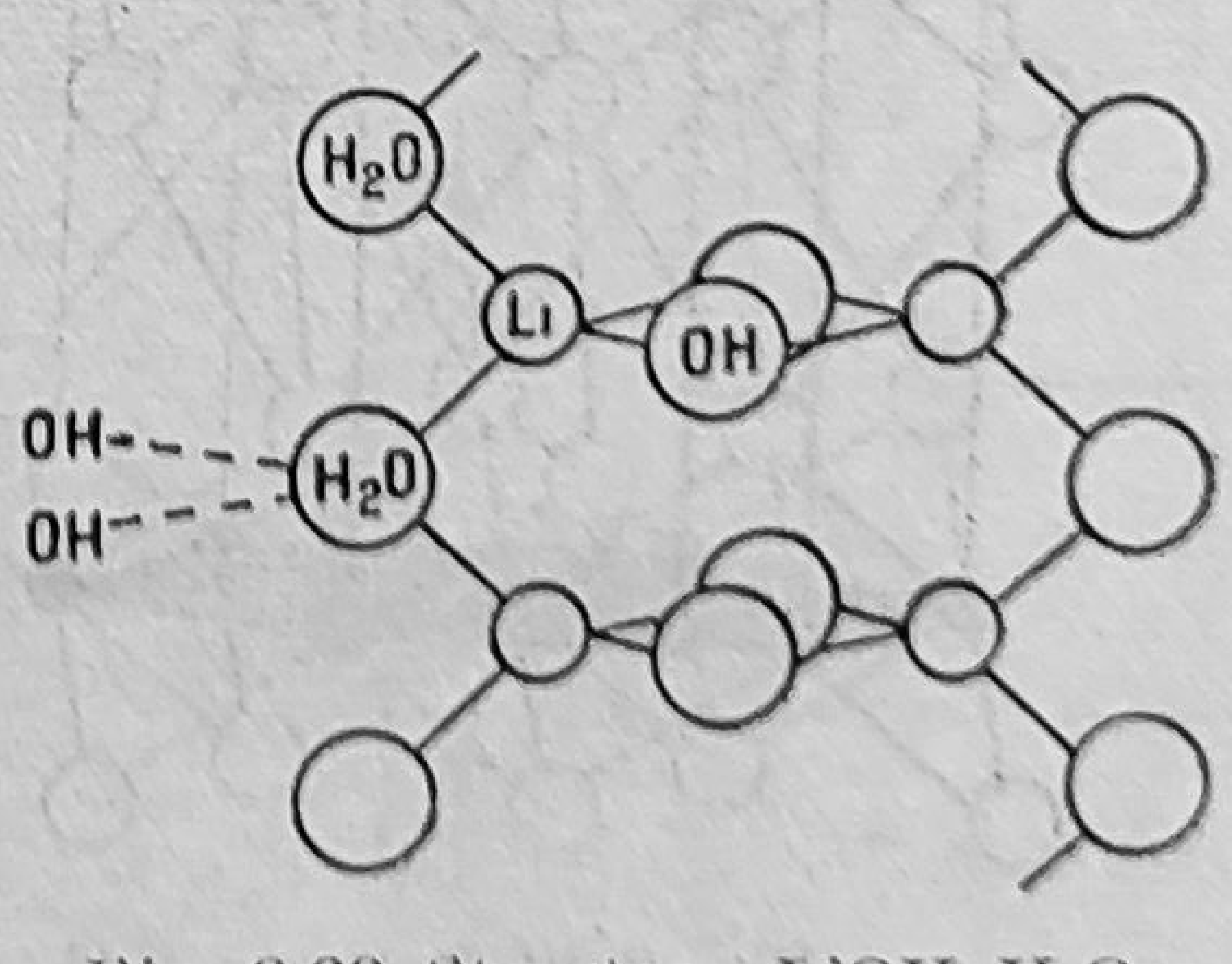


Fig. 2.33 Structura $LiOH \cdot H_2O$.

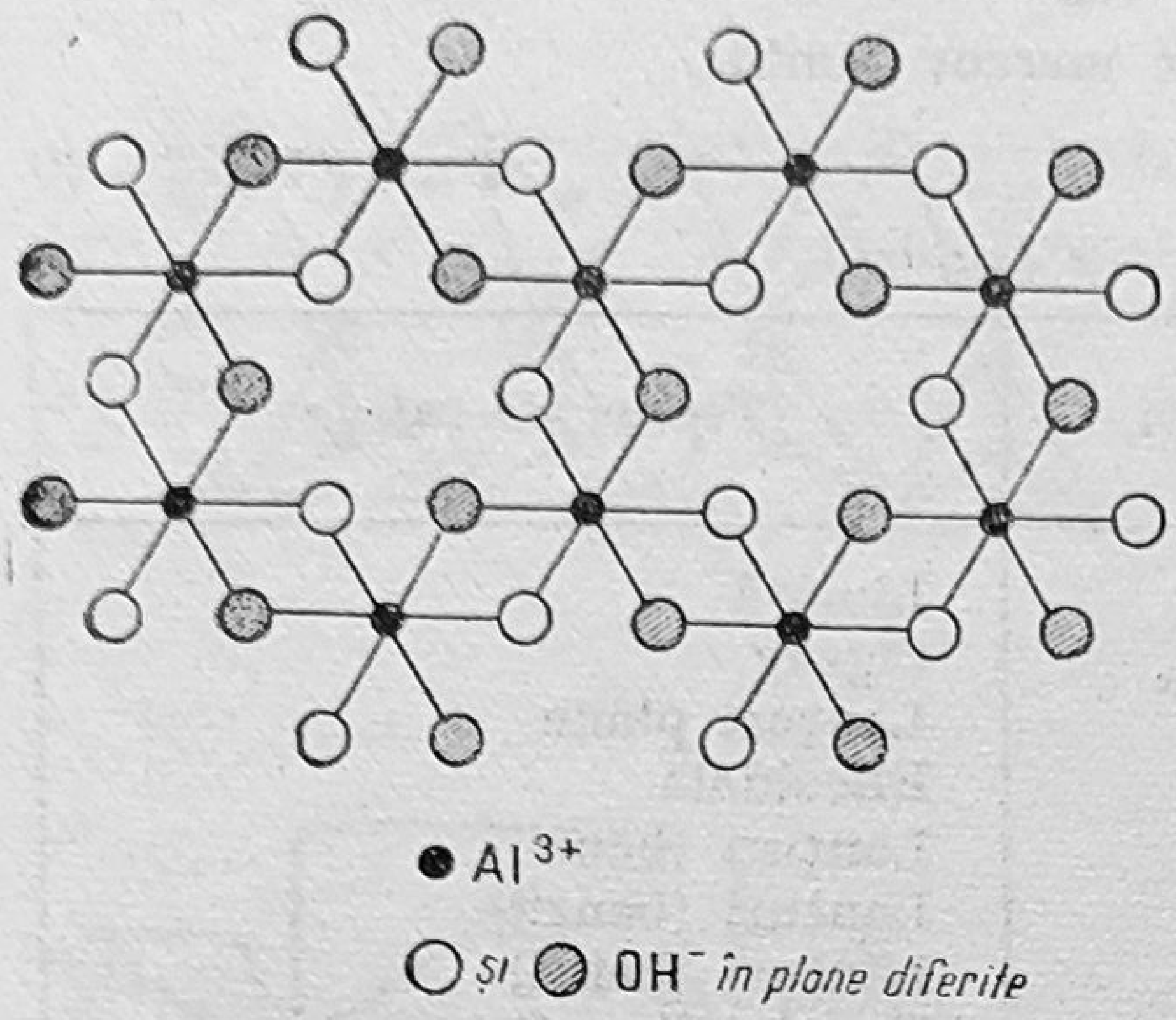


Fig. 2.34 Rețeaua $Al(OH)_3$.

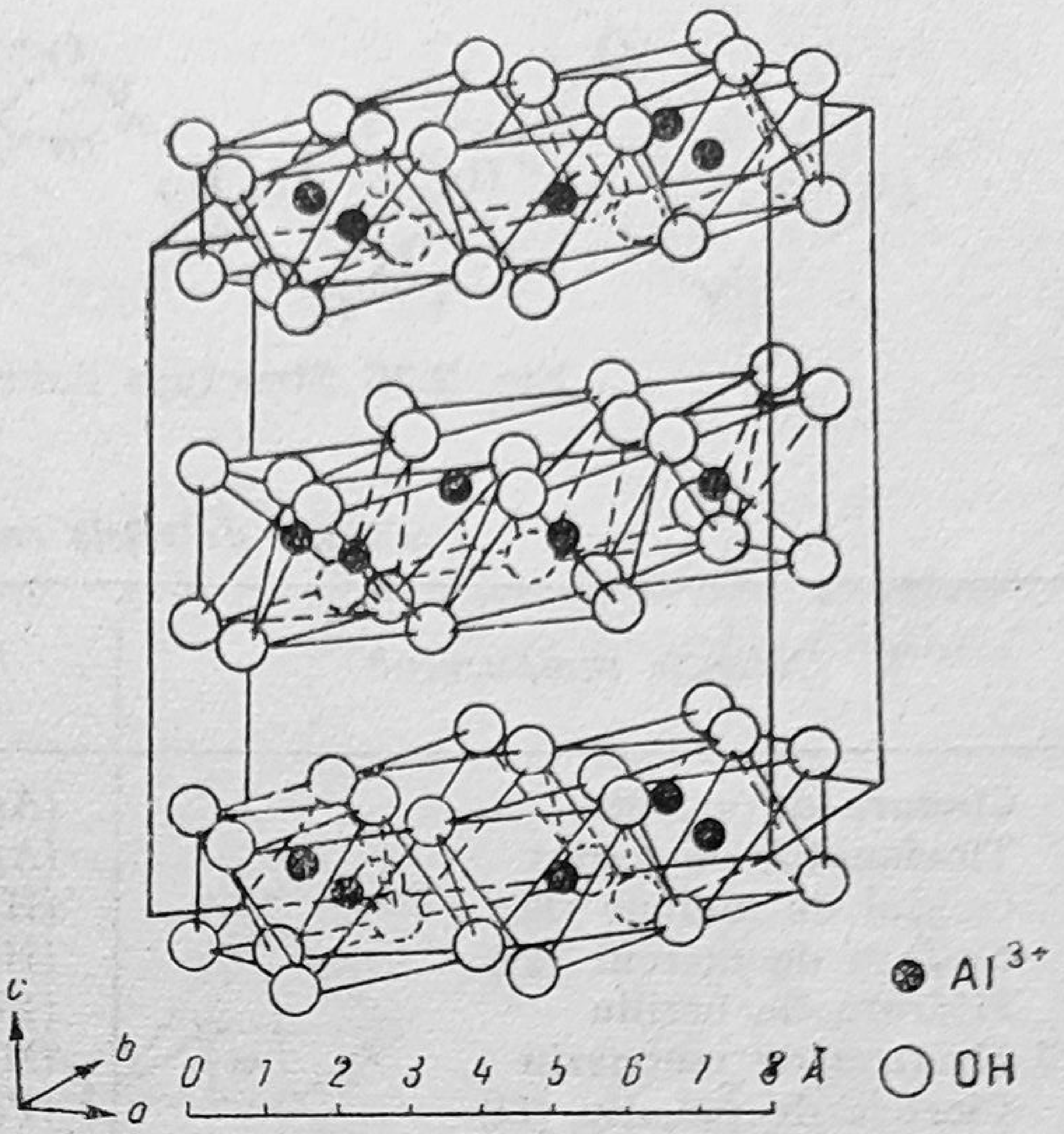


Fig. 2.35 Rețeaua hidrargilitei α-$Al(OH)_3$.

Rețeaua hidroxidului de aluminiu $Al(OH)_3$

În rețeaua hidroxidului de aluminiu, atomii de aluminiu sînt intercalați între straturi formate din grupe OH^-, astfel că fiecare atom de aluminiu este înconjurat octaedric de șase atomi de oxigen, cîte trei în fiecare plan de atomi de oxigen, iar fiecare atom de oxigen al unui strat se sprijină pe un atom identic al stratului vecin (fig. 2—34). Legăturile între straturi se realizează prin intermediul grupelor hidroxil unite prin legături de hidrogen.

În natură $Al(OH)_3$ se găsește sub forma unui mineral cunoscut sub numele de hidrargilită, în realitate un polimer $[Al(OH)_3]_n$ constituit din straturi alternative de $Al(OH)_3$ (fig. 2—35).

2.7.4. REȚELE CATENARE

Structura a numeroase substanțe este alcătuită din lanțuri infinite de atomi cu legături dirijate în spațiu, fapt ce dovedește caracterul lor covalent (tabela 2—20). La nemetale astfel de structuri sînt caracteristice sulfului plastic, seleniului sticlos și altele. Dintre combinațiile metalelor menționăm cimentul Sorel: $MgCl_2 \cdot MgO \cdot nH_2O$ cu structură în lanțuri de forma:

$$\ldots\ldots -Mg-O-Mg-O-Mg-O-Mg-O-\ldots\ldots \qquad (2-5)$$

Un alt exemplu interesant îl oferă cianura de argint cu structură catenară liniară, în care lanțurile sînt așezate paralel unul față de celălalt iar atomii de argint ai unui lanț în fața grupelor cian din celălalt lanț:

$$\begin{array}{l} \ldots -Ag-C\equiv N-Ag-C\equiv N-Ag-C\equiv N-Ag\ldots \\ \ldots -C\equiv N-Ag-C\equiv N-Ag-C\equiv N-Ag-C\equiv N-\ldots \end{array} \qquad (2-6)$$

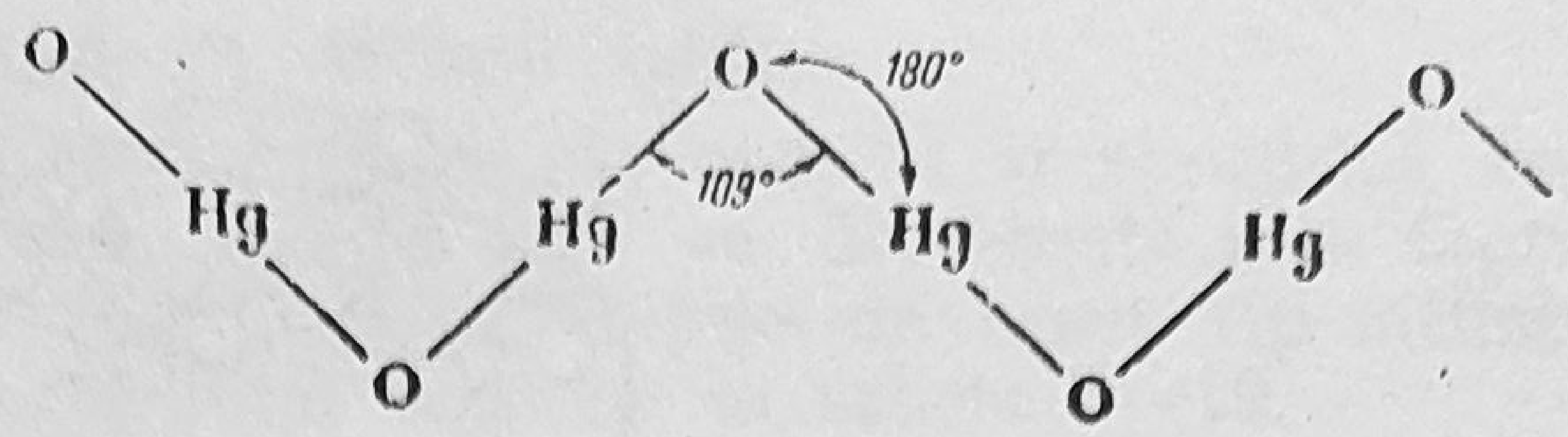


Fig. 2.36 Structura oxidului de mercur rombic.

Tabela 2–20

Tipuri de rețele catenare (în lanțuri)

Numele compusului	*Formula*	*Tipuri de catene*
Cianura de argint	$(AgCN)_n$	Liniară
Tiocianatul de argint	$(AgSCN)_n$	Zigzag
Oxidul de mercur (II)	$(HgO)_n$	Lanțuri plane
Sulfura de mercur (II)	$(HgS)_n$	Elicoidală
Hidrura de beriliu	$(BeH_2)_n$	Lanțuri (benzi)
Hidrura de magneziu	$(MgH_2)_n$	Lanțuri (benzi)
Clorura de paladiu (II)	$(PdCl_2)_n$	Lanțuri (benzi)
Oxidul de antimoniu (III)	$(Sb_2O_3)_n$	Lanțuri (benzi)
Bromura de cupru (II)	$(CuBr_2)_n$	Lanțuri (benzi)
Trioxidul de crom	$(CrO_3)_n$	Lanțuri de tetraedre
Hidrura de aluminiu	$(AlH_3)_n$	Benzi, polimeri

O structură analoagă se întîlnește la cianura de aur, precum și la tiocianatul de argint, acesta din urmă avînd lanțurile în zigzag, îndoite la legăturile dintre atomii de sulf și argint.

Oxidul de mercur prezintă două structuri catenare diferite și anume: forma rombică, structură de lanțuri plane în zigzag (fig. 2–36) iar forma hexagonală, structură elicoidală, lanțurile fiind răsucite întocmai ca o elice. Această structură se regăsește și în cazul sulfurii de mercur HgS.

Unele substanțe se remarcă prin structuri în lanț de forma unor benzi infinite, avînd atomii situați fie în același plan, cum este cazul clorurii de paladiu (II) (fig. 2–37), al trioxidului de distibiu (fig. 2–38), fie în planuri perpendiculare în cazul hidrurii sau clorurii de beriliu (fig. 2–39), cu atomii de beriliu înconjurați tetraedric de patru atomi de hidrogen, respectiv de clor.

Alteori lanțurile se realizează prin unirea între ele a unor octaedre (fig. 2–40) prin vîrfuri (*a*) sau laturi opuse (*b*), în cazul $K_2[SnCl_6]$, $K_2[CdCl_6]$, etc, sau a unor tetraedre (fig. 2–41) prin vîrfuri (*a*) și laturi (*b*) cum este cazul polifosfaților alcalini $(M^IPO_3)_n$ (fig. 10–11), al CrO_3 și alții.

2.8. IZOMORFISM ȘI POLIMORFISM

2.8.1. IZOMORFISM

Izomorfism (grec isos = aceiași, morphe = formă), este proprietatea a două sau mai multe substanțe de a cristaliza în forme cristaline identice. La început, E. Mitscherlich (1819) a considerat eronat izomorfismul ca proprietate a substanțelor cu formulă analoagă, identică.

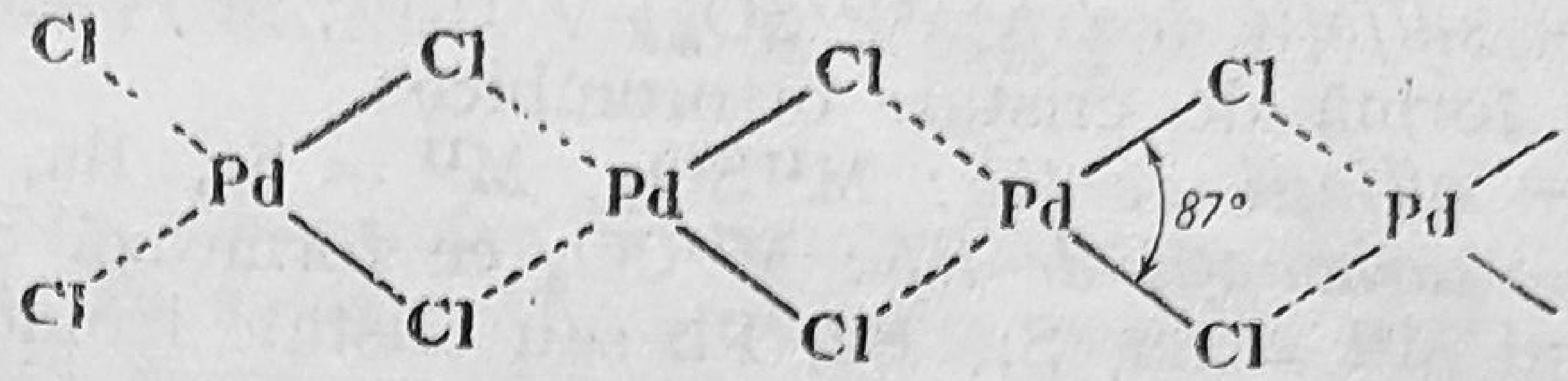


Fig. 2.37 Structura clorurii de paladiu (II).

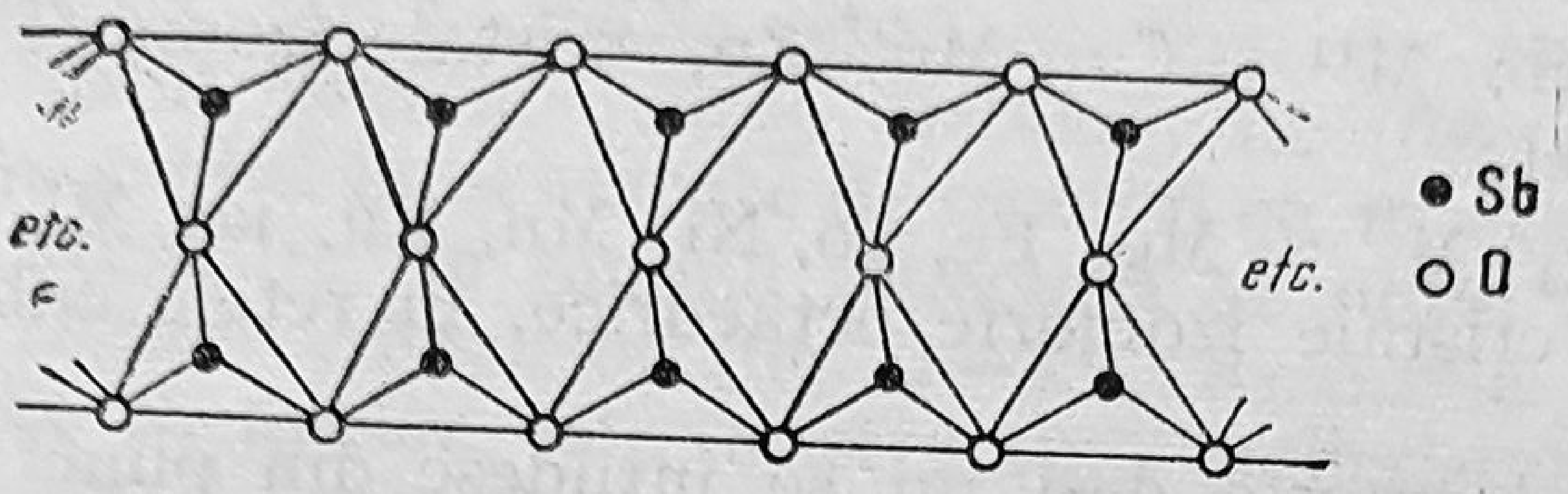


Fig. 2.38 Structura trioxidului de diantimoniu $(Sb_2O_3)_n$

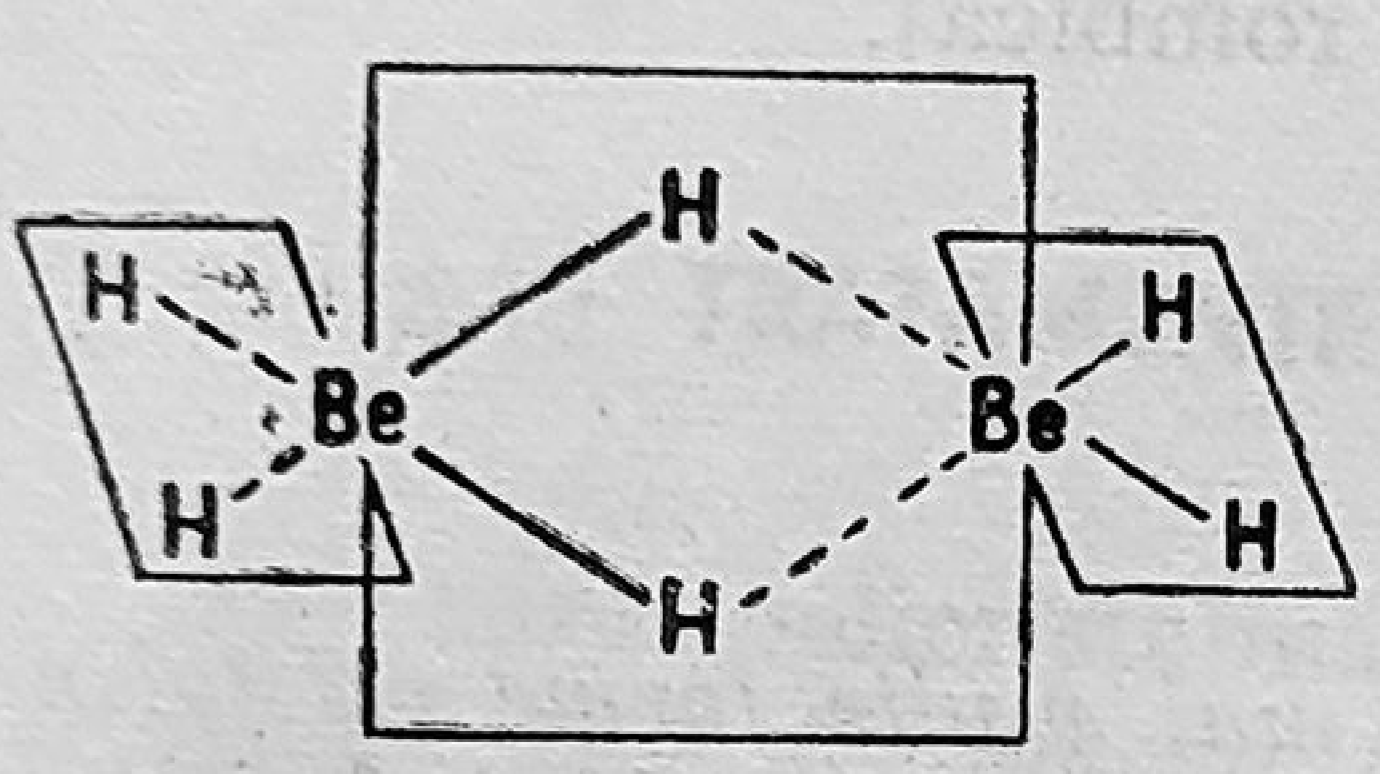


Fig. 2.39 Structura hidrurii de beriliu BeH_2.

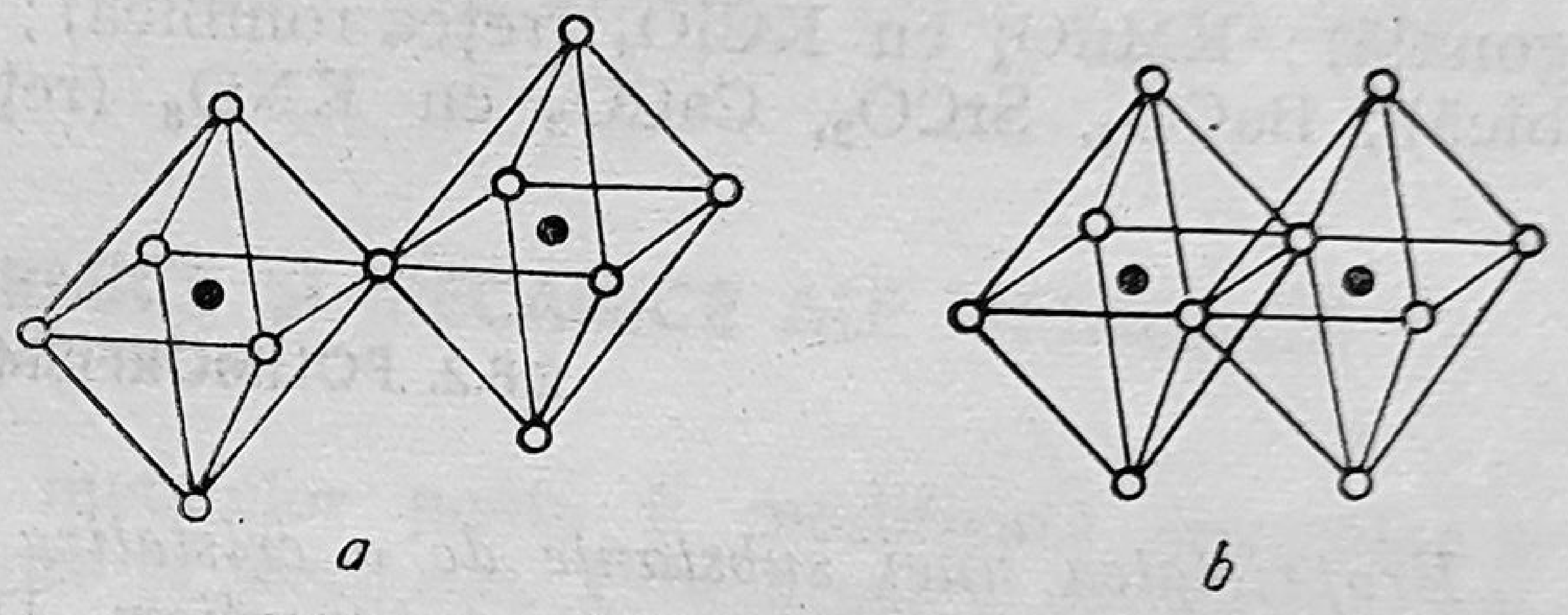


Fig. 2.40 Lanțuri de octaedre unite: *a* — printr-un vîrf; *b* — printr-o latură comună.

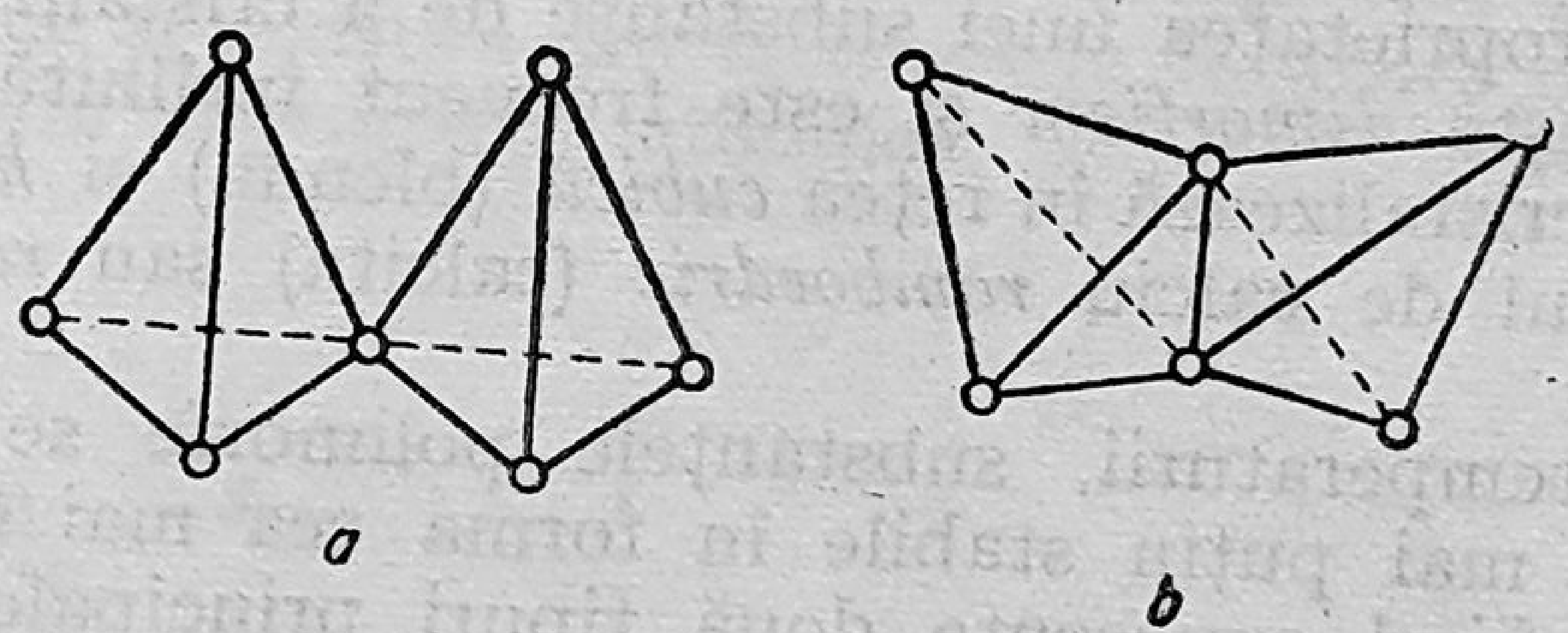


Fig. 2.41 Lanțuri de tetraedre unite: *a* — printr-un vîrf; *b* — printr-o latură comună.

În prezent se știe că forma macroscopică a cristalelor și analogia chimică nu sînt condiții necesare și nici importante, factorii determinanți fiind: tipul rețelei cristaline (analogia dintre ele), razele ionice (cît mai apropiate) și fenomenele de polarizare (egale sau asemănătoare).

În consecință putem defini *izomorfismul* ca *proprietatea a două sau mai multe substanțe cu rețele cristaline de același tip, indiferent de analogia lor chimică, de a cristaliza în forme cristaline identice*. Cele mai cunoscute grupe de substanțe izomorfe sînt:

— *alaunii* de tip $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$; M^I = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4; M^{III} = Al, Ga, In, Tl, Cr, Fe, Co, V, Mn, Rh, Ir, ..., ce cristalizează sub formă de octaedrii în rețea cubică;

— *sulfații și seleniații dubli* de tipul: $M^I_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$, respectiv $M^I_2M^{II}(SeO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ monoclini, unde: M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, iar M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn;

— *sulfații de tip:* $M^{II}SO_4 \cdot 7\ H_2O$; $M^{II} = Mg, Fe, Co, Mn, Zn, Ni \ldots$ sub formă de cristale ortorombice;

— *sulfații de tip:* $M^{II}SO_4$; $M^{II} = Sr, Ba, Pb$, cristale rombice;

— *carbonații de tip:* $M^{II}CO_3$ ce formează cristale izomorfe rombice în cazul $M^{II} = Ca, Sr, Ba, Pb$ sau cristale izomorfe trigonale pentru $M^{II} = Ca, Mn, Fe, Zn, Mg, Cd$;

— *sulfurile de tipul:* $M^{II}S$; $M^{II} = Ca, Mn, Zn$, cristale izomorfe cu rețea cubică de tipul blendei;

— *spinelii de tip:* $M^{II}M_2^{III}O_4$; $M^{II} = Mg, Fe, Co, Ni, Mn, Zn$, iar $M^{III} = Al, Cr, Fe, Ga, In, Rh$, cristale izomorfe octaedrice, în rețele cubice compacte.

Numeroase substanțe sînt izomorfe deși nu se înrudesc din punct de vedere chimic. De exemplu: $CaCO_3$ este izomorf cu $NaNO_3$ (rețea trigonală); $KMnO_4$ cu $KClO_4$ (rețea rombică); $BaSO_4$ cu KBF_4 (rețea rombică); $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$ cu KNO_3 (rețea rombică).

2.8.2. POLIMORFISM

Proprietatea unei substanțe de a cristaliza în mai multe forme cristaline cu rețele diferite, se numește *polimorfism.* De exemplu, dioxidul de titan TiO_2 este cunoscut sub trei varietăți: *rutil* (pătratic cu habitus prismatic), *anatas* (pătratic cu habitus bipiramidal) și *brucita* (rombic).

În particular, proprietatea unei substanțe de a cristaliza în două forme cristaline se numește *dimorfism* și este frecvent întîlnită la substanțe ca sulfura de zinc ce cristalizează în rețea *cubică* (blenda) și *hexagonală* (würtzita), la carbonatul de calciu *romboedric* (calcita) sau *rombic* (aragonita) și altele.

Sub acțiunea temperaturii, substanțele polimorfe se transformă din formele cristaline mai puțin stabile în forma cea mai stabilă, din acest punct de vedere fiind cunoscute două tipuri principale de transformări polimorfe:

— *transformări monotrope, ireversibile,* în care forma mai puțin stabilă trece în cea stabilă. De exemplu, modificația neagră a HgS cu structură cubică compactă, se transformă prin încălzire la 344°C în modificația roșie a HgS cu structură trigonală.

— *transformări enantiotrope, reversibile,* cînd fiecare formă a unei substanțe polimorfe, este stabilă într-un domeniu de temperatură. Astfel de transformări se întîlnesc frecvent la metale:

$$\underset{h.c.}{\alpha\text{-Co}} \xrightleftharpoons{360\,^{\circ}C} \underset{c.f.c.}{\beta\text{-Co}} \qquad (2-7)$$

$$\underset{c.f.c.}{\alpha\text{-Sn}} \xrightleftharpoons{13{,}2\,^{\circ}C} \underset{Tetragonal}{\beta\text{-Sn}} \xrightleftharpoons{61\,^{\circ}C} \underset{Rombic}{\gamma\text{-Sn}} \qquad (2-8)$$

Formele polimorfe ale uneia și aceleiași substanțe se numesc *alotropice* (grec allos = altă, tropos = schimbare).

2.9. STRUCTURA POLICRISTALINĂ A METALELOR

Pentru a obţine informaţii cu privire la structura metalelor se utilizează analiza metalografică. În acest scop, proba din materialul de analizat şlefuită fin cu abrazivi corespunzători, se corodează cu un reactiv adecvat (HCl, $FeCl_3$, etc.) şi apoi se studiază în lumină reflectată cu ajutorul unui microscop metalografic (fig. 2—42). Cristalele de la suprafaţa probei fiind atacate de reactivi cu viteze diferite în funcţie de direcţie şi orientare, în lumină reflectată se obţin informaţii cu privire la forma şi natura cristalelor (fig. 2—43). Analizele metalografice atestă că structura metalelor este o structură policristalină formată dintr-un conglomerat de cristale foarte mici (cristalite) lipite unele de altele ca într-un mozaic şi orientate în toate direcţiile, în întreaga masă a metalului.

2.10. TRATAMENTE TERMICE ŞI MECANICE ALE METALELOR

Structura policristalină a metalelor poate fi modificată controlat cu ajutorul unor *tratamente termice şi mecanice*. Prin acestea se obţin cristalite de mărimea şi orientarea cea mai potrivită, ce imprimă metalelor şi aliajelor lor, proprietăţi mecanice superioare.

Recristalizările sînt posibile numai la acele metale care prezintă transformări alotropice şi constau din trecerea la încălzire dintr-o reţea cristalină într-alta prin regruparea atomilor.

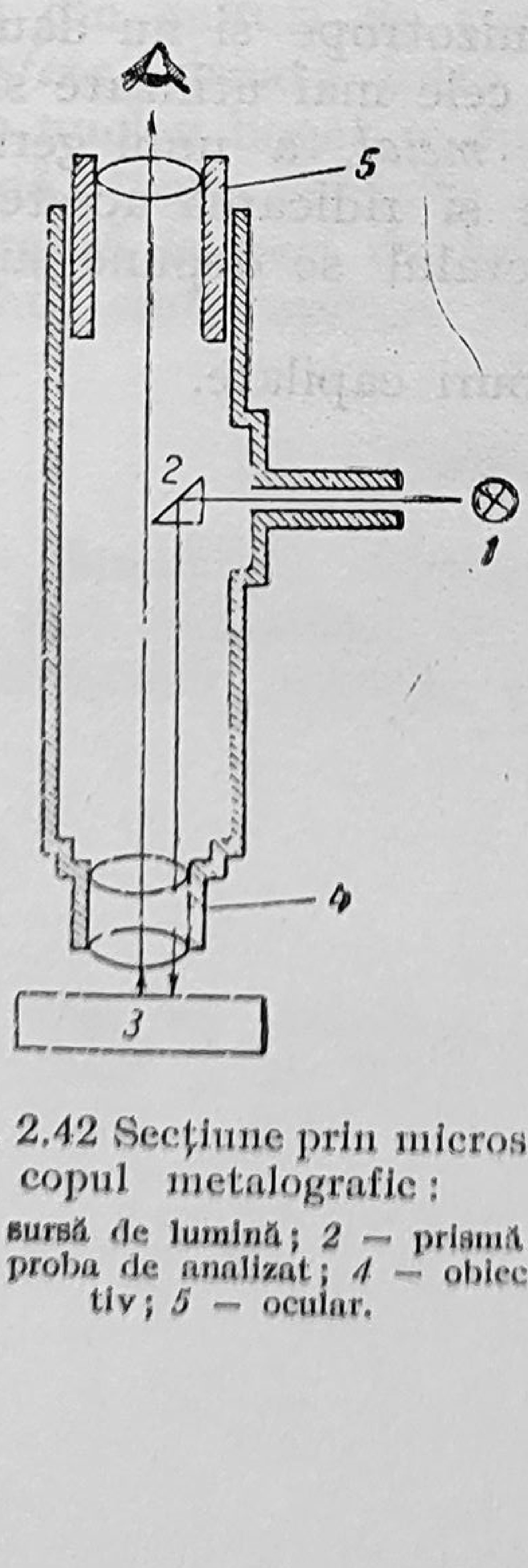


Fig. 2.42 Secţiune prin microscopul metalografic:

1 — sursă de lumină; 2 — prismă; 3 — proba de analizat; 4 — obiectiv; 5 — ocular.

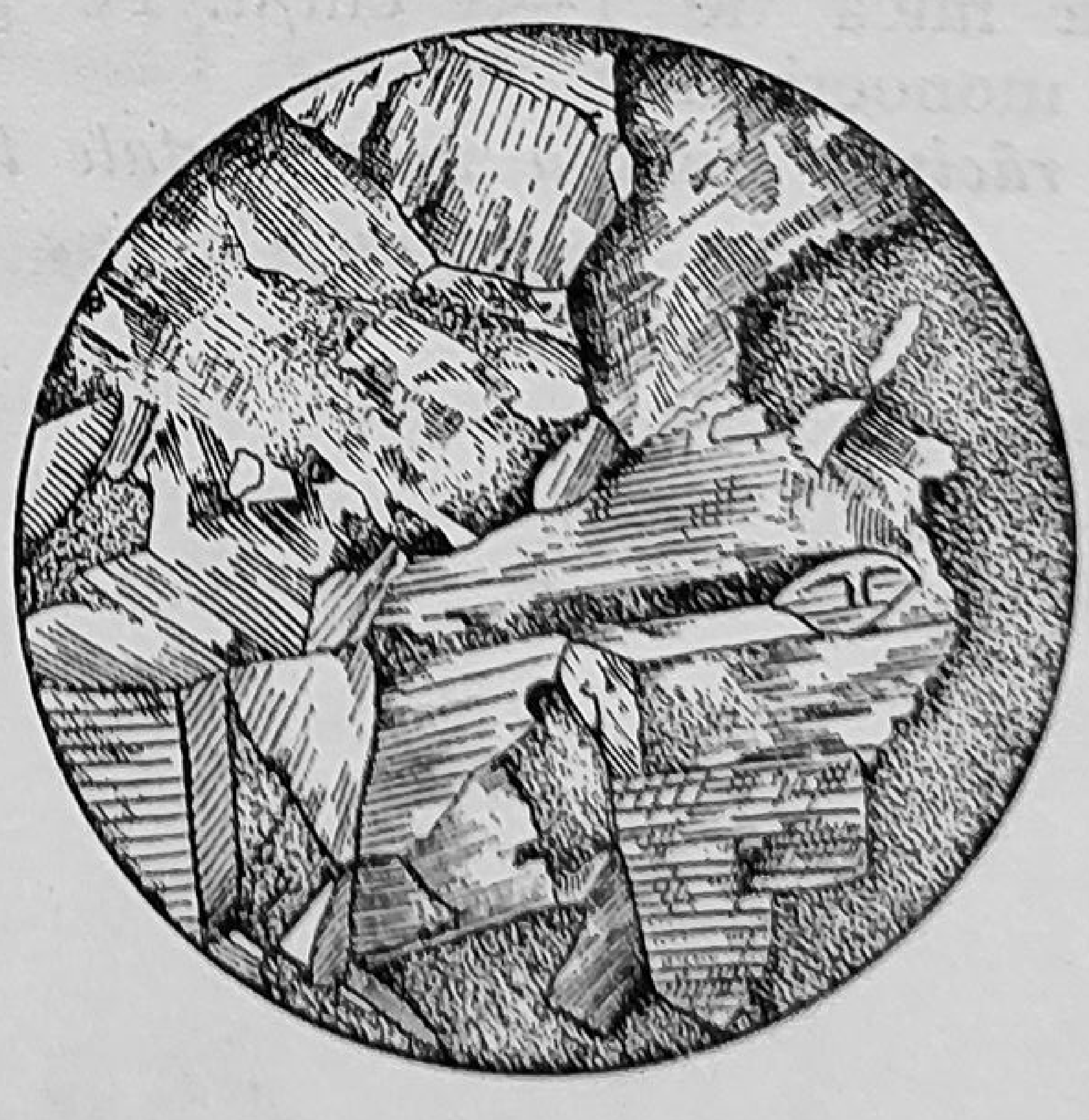


Fig. 2.43 Microstructura unei probe de metal turnat.

Tratamentele termice bazate pe încălzirea metalelor la o temperatură superioară punctului de transformare, urmate de răcire bruscă într-un mediu gazos, lichid sau granular se numesc *călire* și ele se utilizează mai ales în vederea măririi durității, în special a straturilor superioare.

Tratamentele termice de încălzire a metalelor și menținerea la o temperatură constantă, urmate de răcirea lentă se numesc *recoacere* și ele au misiunea să producă prin recristalizare, transformarea unei microstructuri metalice cu grăunți mari, într-una cu grăunți mici, așezați strîns legați între ei.

Recoacerea se utilizează în special după terminarea turnării metalelor, cînd prin micșorarea apreciabilă a cristalelor li se mărește rezistența.

Tratamentele mecanice se pot aplica numai metalelor necasante sau plastice, capabile să suporte acțiuni mecanice fără a se distruge. Printre acestea se numără : *laminarea* (tragerea în foi), *forjarea* (deformarea plastică sub acțiunea unei forțe exterioare), *trefilarea* (tragerea în fire printr-o filieră) și *presarea*.

2.11. MONOCRISTALE

Utilizarea metalelor în electronică, tehnica de calcul și altele, reclamă obținerea de *monocristale* de înaltă puritate.

În comparație cu metalele policristaline, monocristalele, au proprietăți diferite cum ar fi habitusul geometric cu fețe paralele, adoptînd formele întîmplătoare ale vasului în care au cristalizat, duritate mai mică, ductilitate mai mare și rezistență mai mică la rupere, fiind foarte moi.

La rupere prezintă suprafețe lucii, sînt anizotrope și nu dau spectre de radiații *X*. Dintre metodele de obținere, cele mai utilizate sînt :

— *introducerea la suprafața topiturii unui metal*, a unui germene de monocristal montat la capătul unei baghete și ridicarea acesteia cu o viteză mică de 1—5 cm/h. Pe germene metalul se depune sub forma unui monocristal ;

— *răcirea lentă a unor metale topite* în tuburi capilare.

3

MINEREURI ȘI PREPARAREA LOR

3.1. STRUCTURA GLOBULUI TERESTRU

După ipoteza lui V. M. Goldschmidt, în structura pămîntului distingem trei învelişuri: unul exterior — *litosfera*, altul interior — *calcosfera* şi învelişul central — *siderosfera* (fig. 3—1). La rîndul său învelişul exterior cuprinde două zone: una superioară pînă la adîncimea de 120 km alcătuită din roci obișnuite (scoarța terestră) și o zonă inferioară între 120—1200 km formată din silicaţi bogaţi în magneziu, granați şi metasilicaţi. Majoritatea mineralelor scoarţei terestre sînt reprezentate de compușii oxigenaţi ai siliciului, aluminiului, fierului, precum și ai metalelor alcaline (Na,K) şi alcalino-pămîntoase (Ca, Mg).

Stratul intermediar (calcosfera) situat între 1 200—2 900 km adîncime este constituit în principal din sulfuri şi oxizi de Cu, Zn, Sb, etc. dar mai ales din sulfuri de fier şi magnetit.

Siderosfera, situată între 2 900—6 370 km adîncime, este reprezentată printr-un nucleu bogat în fier şi nichel. Cu excepţia scoarţei terestre care este solidă, toate celelalte învelişuri, în condiţii de presiuni şi temperaturi ajungînd la zeci de mii de atmosfere şi la peste 1 000°C la centrul pămîntului, sînt topituri vîscoase, alcătuind *magmasfera.*

3.2. COMPOZIȚIA SCOARȚEI TERESTRE

Dintre elementele chimice cunoscute, cele mai răspîndite în scoarța terestră, sînt elementele cu numere de ordine mici, aşezate în partea de sus a sistemului periodic (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H şi C),

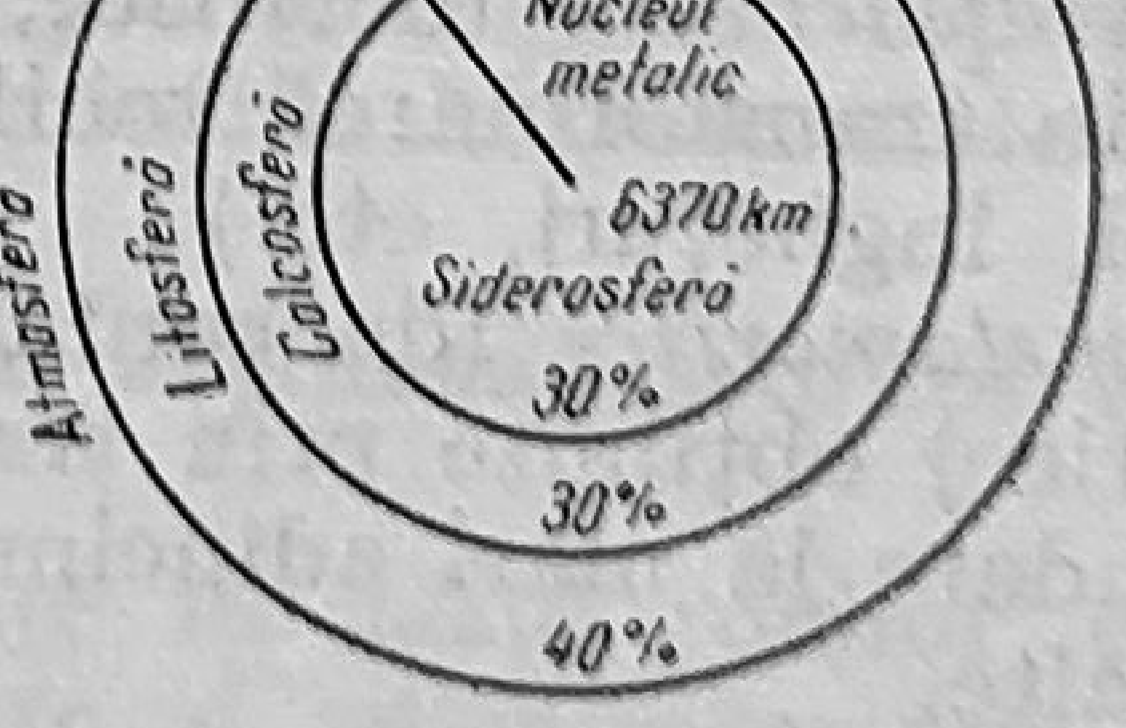


Fig. 3.1 Structura pămîntului după V. M. Goldschmidt.

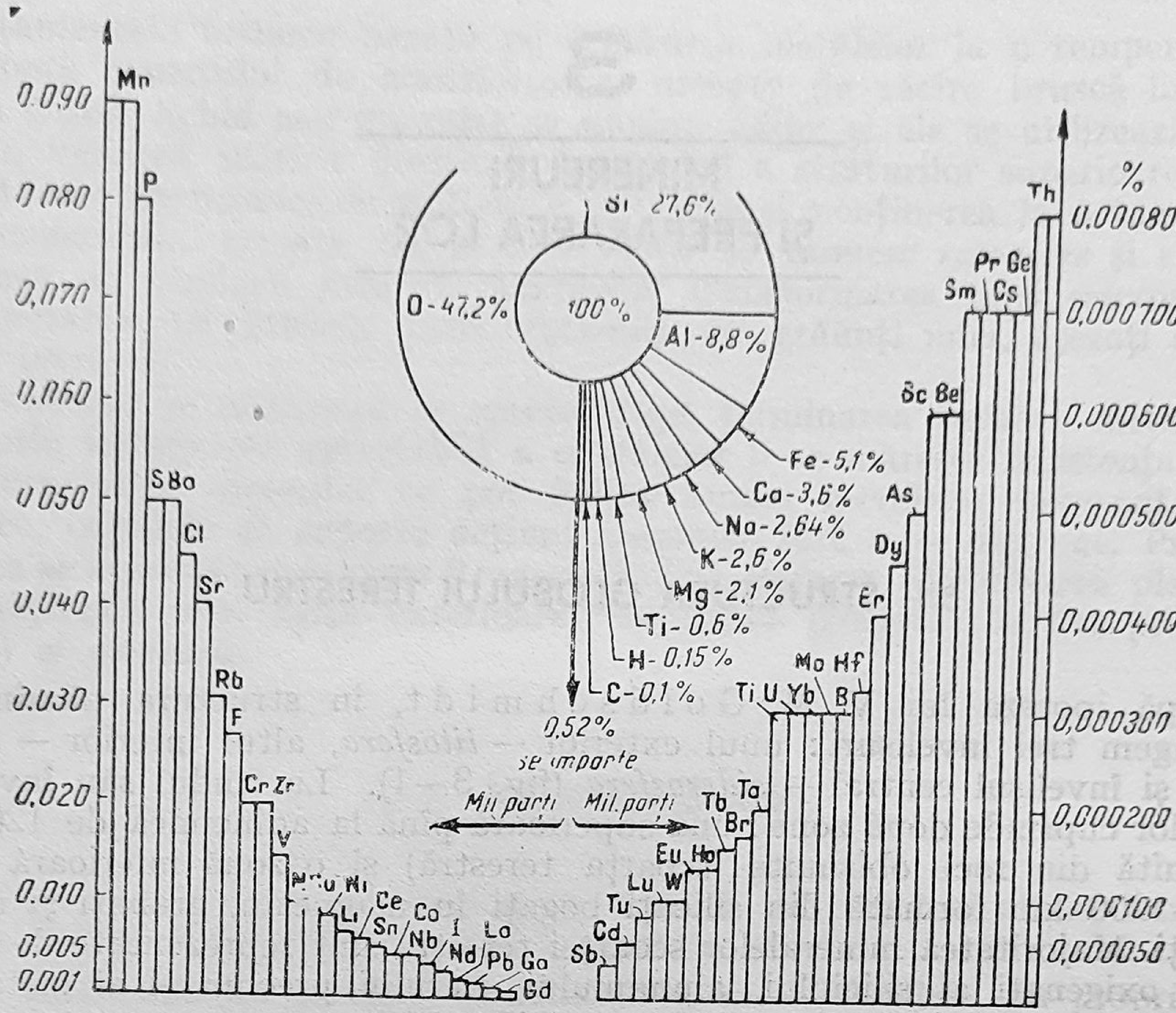


Fig. 3.2 Diagrama conținutului de elemente în scoarța terestră.

celorlalte revenindu-le abia 0,52% în greutate (fig. 3—2). Majoritatea elementelor din scoarța terestră se găsesc exclusiv sub formă de combinații chimice, foarte puține fiind întîlnite în stare nativă. Și unele și altele au apărut în urma reacțiilor chimice specifice acestui înveliș, constituind numeroase și variate masive de roci și zăcăminte de substanțe minerale utile. Situînd elementele din scoarța terestră în ordinea conținutului procentual (în greutate) se obțin zece grupe numite „clarkuri" (tabela 3—1).

3.3. ROCI ȘI TIPURI DE ROCI

Prin *rocă* se înțelege un *agregat mineral, constituent al scoarței terestre.* În funcție de geneza lor deosebim trei tipuri principale de roci:

— *roci eruptive sau magmatice* (intrusive, filoniene, subvulcanice, efuzive sau vulcanice) rezultate prin consolidarea magmei;

— *roci sedimentare* (detritice, de precipitare, organogene și reziduale) formate prin transformarea rocilor eruptive sub acțiunea agenților atmosferici (ploi, înghețuri, etc.);

— *roci metamorfice* (de contact termic sau metasomatic, cristalofiliene și cataclastice) obținute prin transformarea rocilor eruptive sau sedimentare scufundate la mari adîncimi și supuse acțiunii temperaturilor și presiunilor înalte.

Tabela 3—1

Conținutul diverselor elemente în scoarța terestră

Nr. grupei	*Nr. elementelor din grupă*	*Limitele conținutului de elemente în scoarța terestră, în %*	*Elementele cele mai importante*
I	2	>10	O, Si
II	7	1—10	Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H,
III	6	0,1—1	Ti, C, Cl, P, S, Mn
IV	25	0,01—0,1	F, Ba, N, Sr, Zr, Cr, V, Ni, Zn, Cu, P.R.
V	12	0,001—0,01	Sn, Rb, W, Li, B, Y, Co, Pb, Br, Mo, Th, Cs
VI	10	0,0001—0,001	Sc, As, Cd, Be, Ar, Hf, U, Ga, Ge, I
VII	9	0,00001—0,0001	Se, Sb, Nb, Ta, Pt, Ag, Bi, In, Tl
VIII	9	0,000001—0,00001	Ru, Pd, As, Hg, Po, He, Rh, Te, Ir
IX	3	0,0000001—0,000001	Ne, Au, Re
X	5	0,0000001	Kr, Xe, Ra, Pa, Rn

3.4. MINERALE ȘI MINEREURI

Mineralul, este un *corp chimic natural, mai mult sau mai puțin omogen, component al rocilor și minereurilor, de obicei reprezentat printr-o combinație chimică și mai rar prin elemente native.*

Acumulările de minerale din care se pot extrage pe scară industrială în mod rentabil, unul sau mai multe componente utile, se numesc *minereuri*, în particular cele cu conținut de metale, *minereuri metalifere*. După origine, minereurile metalifere se clasifică în:

— *separațiuni magmatice*, rezultate prin injectarea magmei topite în rocile învecinate;

— *filoane*, minerale solidificate prin injecția magmei topite în crăpăturile scoarței terestre, sau separate din soluțiile hidrotermale ori a gazelor fierbinți;

— *minereuri de precipitare*, formate din acțiunea sărurilor dizolvate și depuse pe fundul lacurilor;

— *concentrări prin sedimentare*, obținute în cazul rocilor cu conținut de minerale dense, cînd după dezintegrare și spălare cu apă, mineralele metalifere s-au depus după densitate, rezultînd zăcăminte cum sînt cele de Au, Pt, SnO_2, etc.;

— *minereuri de contact*, rezultate la zona ce desparte două roci de origine diferită sub acţiunea magmei.

3.5. CLASIFICAREA MINEREURILOR DUPĂ COMPOZIŢIA CHIMICĂ

3.5.1. MINEREURI DE METALE NATIVE ŞI COMPUŞI INTERMETALICI

Un număr de aproape 30 de elemente chimice pot să apară în natură şi în stare nativă, unele dintre ele fiind întîlnite în exclusivitate sau aproape în exclusivitate în această stare. Printre elementele amintite se numără O, N, C, S, gazele rare, o parte din metalele nobile: Ru, Rh, Os, Ir, Pd, Pt, Au, Ag şi în mai mică măsură Hg, Cu, Sb, Bi şi altele. Uneori ele se află răspîndite sub formă de compuşi intermetalici cum sînt: Cu_3As, Pd_3Sb, Ag_3Sb, etc. Greutatea totală a elementelor native în scoarţa terestră este destul de mică şi nu depăşeşte 0,1% din masa ei. Principalele minereuri de metale native sînt trecute în tabela 3–2.

Tabela 3–2

Minereuri de metale native

Denumirea	*Formula*	*Sistemul cristalin (forma)*	*Culoarea*	*Duritatea* (Mohs)
Cuprul	Cu	Cubic (hexachisoctaedrică)	Roşie-arămie	2,5–3
Argintul	Ag	Cubic (hexachisoctaedrică)	Albă-argintie	2,5
Aurul	Au	Cubic (hexachisoctaedrică)	Galbenă-aurie	2,5–3
Electrum	(Au, Ag)	Cubic (hexachisoctaedrică)	Galbenă-deschis	2–3
Polixenul	(Pt, Fe)	Cubic *(c.f.c.)*	Albă-argintie (oţel)	4–4,5
Platina paladiferă	(Pt, Pd)	Cubic *(c.f.c.)*	Albă-argintie (oţel)	4–4,5
Newjanskitul	(Ir, Os)	Hexagonal (dihexagonal-bipiramidală)	Albă-cenuşie	6–7
Sasertskitul	(Os, Ir)	Hexagonal (dihexagonal-bipiramidală)	Oţel-cenuşie	6
Bismutul	Bi	Trigonal (ditrigonal-scalenoedrică)	Albă-argintie	2,5

3.5.2. MINEREURI DE SULFURI, SULFOSĂRURI ŞI COMPUŞI SIMILARI

În această grupă se includ pe lîngă sulfuri, numeroase selenuri, telururi, arsenuri şi antimonuri metalice, provenite din zăcăminte de origine hidrotermală. Prezenţa metalelor grele în astfel de zăcăminte se explică prin antrenarea lor din rezervoarele magmatice sub formă de soluţii coloidale în prezenţa H_2S cît şi sub formă de săruri duble uşor solubile şi instabile la temperaturi joase. Cele mai numeroase sînt sulfurile metalelor grele ce alcătuiesc cca 0,15% din greutatea scoarţei terestre (tabela 3—3).

Tabela 3—3

Minereuri de sulfuri şi sulfosăruri

Denumirea	*Formula*	*Sistemul cristalin, (forma)*	*Culoarea*	*Duritatea (Mohs)*
1	2	3	4	5
Calcozina	Cu_2S	Rombic (rombo-bipiramidală)	Cenuşiu-plumburie	2—3
Argentitul	Ag_2S	Cubic (cubică şi octaedrică)	Cenuşiu-plumburie	2—2,5
Galena	PbS	Cubic (hexachisoctaedrică)	Cenuşiu-plumburie	2—3
Blenda	ZnS	Cubic (hexachistetraedrică)	Brună-la galben-brună	3—4
Würtzitul	ZnS	Hexagonal (dihexagonal-bipiramidală	Brună deschisă-la neagră	3,5—4
Cinabrul	HgS	Trigonal (trigonal-trapezoedrică)	Roşie	2—2,5
Pirotina	$Fe_{1-x}S$ $x=0,1-0,2$	Hexagonal (dihexagonal-bipiramidală)	Galben-bronz închis	4
Nichelina	NiAs	Hexagonal (dihexagonal-bipiramidală)	Palidă-roşie, arămie	5
Milleritul	NiS	Trigonal (ditrigonal-scalenoedrică)	Galben de alamă	3—4
Calcopirita	$CuFeS_2$	Tetragonal (tetragonal-scalenoedrică)	Galben de alamă	3—4
Covelina	CuS	Hexagonal (dihexagonal-bipiramidală)	Albastră-indigo	1,5—2
Antimonitul	Sb_2S_3	Rombic (rombo-piramidală)	Cenuşiu-plumburie	2—2,5

Tabela 3–3 (Continuare)

Denumirea	*Formula*	*Sistemul cristalin, (forma)*	*Culoarea*	*Duritatea (Mohs)*
1	2	3	4	5
Bismutina	Bi_2S_3	Rombic (rombo-piramidală)	Albă cu nuanțe cenușii	2–2,5
Tetradimitul	Bi_2Te_2S	Trigonal (ditrigonal)-scalenoedrică)	Cenușiu-oțel	1,5–2
Molibdenitul	MoS_2	Hexagonal (piramidal-dihexagonală)	Cenușiu-plumburie	1
Pirita	FeS_2	Cubic (diachis-dodecaedrică)	Galbenă ca arama	6–6,5
Marcasita	FeS_2	Rombic (rombo-bipiramidală)	Galbenă ca alama	5–6
Cobaltina	CoAsS	Cubic (pentagono-tritetraedrică)	Albă-cenușie	5–6

3.5.3. MINEREURI DE COMPUȘI HALOGENAȚI

Condițiile existente în decursul proceselor magmatice nu au favorizat formarea de concentrate bogate în compuși halogenați, cu excepția unor fosfați și silicați cu conținut de fluor și clor. Majoritatea halogenurilor au trecut în formațiunile hidrotermale, dintre care cele mai întîlnite sînt fluorita (CaF_2) și criolita (Na_3AlF_6). Clorurile metalelor grele nu se întîlnesc în aceste formațiuni. În condiții exogene (cauze din afara pămîntului cum este energia solară) clorurile de Na și în mai mică măsură cele de K, Mg și alte metale, împreună cu sulfații, borații și alți compuși solubili în apă, se formează în lagune care adăpostesc cantități enorme de zăcăminte de compuși halogenați. După cum se știe, mările și oceanele sînt colectori giganți ai clorurilor dizolvate. Alături de cloruri se găsesc cantități apreciabile de bromuri și ioduri. Numai fluorurile nu se găsesc în cantități însemnate în apele marine și nici în depozitele saline. În tabela 3–4 se descriu unele minereuri de compuși halogenați.

3.5.4. MINEREURI DE OXIZI ȘI HIDROXIZI

Majoritatea oxizilor și hidroxizilor metalici se concentrează la partea superioară a litosferei, la contactul cu oxigenul liber din atmosferă. În procesele de alterare și oxidare a zăcămintelor, pe lîngă oxigenul din aer, au o mare însemnătate oxigenul și dioxidul de carbon dizolvați în apele de ploaie ce se infiltrează în scoarța pămîntului. La acestea se adaugă

Tabela 3—4

Minereuri de compuşi halogenaţi

Denumirea	*Formula*	*Sistemul cristalin, (forma)*	*Culoarea*	*Duritatea (M o h s)*
Fluorita	CaF_2	Cubic (hexachisoctaedrică)	Galbenă verde, albastră, violet	4
Criolitul	$Na_3[AlF_6]$	Monoclin (prismatică)	Incoloră, gălbuie, roşie	2—3
Sarea gemă	$NaCl$	Cubic (hexachisoctaedrică)	Incoloră, albă	2
Silvina	KCl	Cubic (hexachisoctaedrică)	Incoloră, albă-lăptoasă	1,5—2 1,5—2
Carnalitul	$MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6\,H_2O$	Rombic (rombo-bipiramidală)	Incoloră, roză, roşie	2—3

Tabela 3—5

Minereuri de oxizi şi hidroxizi

Denumirea 1	*Formula* 2	*Sistemul cristalin* 3	*Culoarea* 4	*Duritatea (M o h s)* 5
Cupritul	Cu_2O	Cubic (pentagonal-trioctaedrică)	Roşie-cenuşie	3,5—4
Corindon	α-Al_2O_3	Trigonal (ditrigonal-scalenoedrică)	Albăstruie	9
Hematitul	α-Fe_2O_3	Trigonal (ditrigonal-scalenoedrică)	Neagră cenuşie	5,5—6
Ilmenit	$FeTiO_3$	Trigonal (romboedrică)	Neagră-cenuşie	5—6
Braunit	Mn_2O_3	Tetragonal	Neagră	6
Spinelul	$MgAl_2O_4$	Cubic (hexachisoctaedrică)	Incoloră	8
Magnetitul	Fe_3O_4	Cubic (hexachisoctaedrică)	Neagră	5,5—6
Hausmanitul	Mn_3O_4	Tetragonal (ditetragonal-bipiramidală)	Neagră	5
Crisoberiliul	$BeAl_2O_4$	Rombic (rombo-bipiramidală)	Galbenă	8,5

Tabela 3—5 (Continuare)

1	2	3	4	5
Rutilul	TiO_2	Tetragonal (ditetragonal-bipiramidală)	Galbenă-închisă	6
Brookitul	TiO_2	Rombic (rombo-bipiramidală)	Galbenă-roşie, brună	5—6
Anatasul	TiO_2	Tetragonal (ditetragonal-bipiramidală)	Brună-deschis	5—6
Casiteritul	SnO_2	Tetragonal (ditetragonal-bipiramidală)	Brună-neagră	6—7
Piroluzitul	MnO_2	Tetragonal (ditetragonal-bipiramidală)	Neagră	5—6
Uraninitul	UO_2	Cubic (hexachisoctaedrică)	Neagră	5—6
Brucitul	$Mg(OH)_2$	Trigonal (ditrigonal-scalenoedrică)	Albă	2,5
Hidrargilitul	$[Al(OH)_3]_n$	Monoclin (prismatică)	Albă	2,5—3,5
Boemitul	$AlOOH$	Rombic	Incolor, albă	3,5
Diasporul	$HAlO_2$	Rombic (rombo-bipiramidală)	Galbenă-brună	6—7
Limonitul	$HFeO_2 \cdot aq$	Rombic (rombo-bipiramidală)	Brună-închisă	4

acţiunea proceselor de hidroliză, ce determină precipitarea unor cationi ai metalelor sub formă de hidroxizi greu solubili în apă. În tabela 3—5 se dau exemple de oxizi şi hidroxizi naturali.

3.5.5. MINEREURI DE AZOTAŢI

Azotaţii s-au format prin oxidarea azotului atmosferic în urma unor reacţii cu caracter biogen, respectiv procese bacteriogene din sol sau prin descărcări electrice din atmosferă, fiind răspîndiţi aproape exclusiv în formaţiunile actuale din deşerturile ţărilor calde (tabela 3—6).

3.5.6. MINEREURI DE CARBONAŢI

Carbonaţii (tabela 3—7) s-au format pe cale hidrotermală cum este cazul calcitului, aragonitului, magnezitului, dolomitului, sideritului, rodocrozitului, ceruzitului, stronţianitului şi witheritului, prin procese de alteraţie (calcitul, magnezitul), ori prin sedimentare în special din bazinele marine (calcitul, sideritul, rodocrozitul).

Tabela 3—6

Minereuri de azotați

Denumirea	*Formula*	*Sistemul cristalin, (forma)*	*Culoarea*	*Duritatea (Mohs)*
Salpetru de sodiu	$NaNO_3$	Trigonal (ditrigonal-scalenoedrică)	Albă-cenușie	1,5—2
Salpetru de potasiu	KNO_3	Rombic	Albă	1,99

Tabela 3—7

Minereuri de carbonați

Denumirea	*Formula*	*Sistemul cristalin (forma)*	*Culoarea*	*Duritatea (Mohs)*
1	*2*	*3*	*4*	*5*
Calcitul	$CaCO_3$	Trigonal (ditrigonal-scalenoedrică)	Albă-lăptoasă, incolor	3
Aragonitul	$CaCO_3$	Rombic (rombo-bipiramidadală)	Albă-albă-gălbuie	3,5—4
Magnezitul	$MgCO_3$	Trigonal (ditrigonal-scalenoedrică)	Albă	4—4,5
Dolomitul	$CaMg(CO_3)_2$	Trigonal (romboedrică)	Albă-cenușie	3,5—4
Sideritul	$FeCO_3$	Trigonal (ditrigonal-scalenoedrică)	Galbenă, albă	3,5—4,5
Rodocrozitul	$MnCO_3$	Trigonal (ditrigonal-scalenoedrică)	Roză-smeură	3,5—4,5
Smithsonitul	$ZnCO_3$	Trigonal (ditrigonal-scalenoedrică)	Albă-verzuie	5
Ceruzitul	$PbCO_3$	Rombic (rombo-bipiramidală)	Albă-cenușie	3—3,5
Witheritul	$BaCO_3$	Rombic (rombo-bipiramidală)	Albă-incoloră	3—3,5
Stronțianitul	$SrCO_3$	Rombic (rombo-bipiramidală)	Incoloră-verzuie	3,5—4
Malachitul	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$	Monoclin (prismatică)	Verde	3,5—4
Azuritul	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	Monoclin (prismatică)	Albastră închis	3,5—4
Soda	$Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$	Monoclin (prismatică)	Incoloră albă	1—1,5

3.5.7. MINEREURI DE SULFAȚI

Sulfații se găsesc răspîndiți : în zăcăminte hidrotermale (baritina, anglezitul, anhidritul, gipsul, etc.), în rocile sedimentare (baritina, celestina, anhidritul), în zonele de oxidare a sulfurilor (anglezitul), în rocile de precipitare (gipsul, thenarditul, mirabilitul), cei mai frecvenți sulfați fiind descriși în tabela 3—8.

Tabela 3—8

Minereuri de sulfați

Denumirea	*Formula*	*Sistemul cristalin (forma)*	*Culoarea*	*Duritatea (Mohs)*
Baritina	$BaSO_4$	Rombic (rombo-bipiramidală)	Incolor	3—3,5
Celestina	$SrSO_4$	Rombic (rombo-bipiramidală)	Albă albăstruie	3 —3,5
Anglezitul	$PbSO_4$	Rombic (rombo-bipiramidală)	Incolor-transparent	2,5—3
Anhidritul	$CaSO_4$	Rombic (rombo-bipiramidală)	Albă	3 —3,5
Gipsul	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$	Monoclin (prismatică)	Albă	1,5
Thenarditul	Na_2SO_4	Rombic (rombo-bipiramidală)	Incolor-transparent	2 —3
Mirabilitul	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$	Monoclin (prismatică)	Incolor-transparent	1,5—2
Polihalitul	$K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2\,H_2O$	Triclin	Albă-cenușie	2,5—3
Kainitul	$KMg(SO_4)Cl \cdot 3\,H_2O$	Monoclin	Galbenă	2
Epsomitul	$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	Rombic (rombo-bisfenoidală)	Albă	2 —2,5

3.5.8. MINEREURI DE SĂRURI OXIGENATE

Numeroși compuși din punct de vedere chimic reprezintă săruri ale diferiților acizi oxigenați, alcătuind aproape două treimi din toate mineralele cunoscute. Partea principală a acestor minerale revine silicaților, apoi sulfaților și fosfaților. Pe lîngă sărurile normale se cunosc numeroase săruri acide, bazice și duble, anhidre sau hidratate, majoritatea sărurilor oxigenate fiind combinații ionice tipice. În tabela 3—9 se dau exemple de cromați, molibdați, wolframați, fosfați, vanadați și silicați.

Tabela 3–9

Minereuri de săruri oxigenate

Denumirea 1	*Formula* 2	*Sistemul cristalin (forma)* 3	*Culoarea* 4	*Duritatea* (Mohs) 5
Crocoitul	$PbCrO_4$	Monoclin (prismatică)	Roşie-portocalie	2,5–3
Wolframitul	$(Mn,\ Fe)WO_4$	Monoclin (prismatică)	Neagră-brună	4,5–5,5
Scheelitul	$CaWO_4$	Tetragonal (bipiramidală)	Cenuşie	4,2
Wulfenitul	$PbMoO_4$	Tetragonal (bipiramidală)	Galbenă-ceară	3
Monazitul	$(Ce,\ La..)PO_4$	Monoclin (prismatică)	Galbenă-brună	5 –5,5
Fluorapatita	$Ca_5(PO_4)_3F$	Hexagonal (piramidală)	Albă transparentă	5
Clorapatita	$Ca_5(PO_4)_3Cl$	Hexagonal (piramidală)	Albă transparentă	5
Mimetesitul	$Pb_5(AsO_4)_3Cl$	Hexagonal (bipiramidală)	Transparentă, incoloră	3,5
Vanadinitul	$Pb_5(VO_4)_2Cl$	Hexagonal (bipiramidală)	Galbenă-brună	3,0
Torbernitul	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$	Tetragonal (ditetragonal-bipiramidală)	Verde-smaragd	2 –2,5
Autunitul	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8\ H_2O$	Tetragonal (ditetragonal-bipiramidală)	Verde, verde-gălbui	2 –2,5
Zirconul	$ZrSiO_4$	Tetragonal (ditetragonal-bipiramidală)	Incoloră	7–8
Thoritul	$ThSiO_4$	Tetragonal (ditetragonal-bipiramidală)	Neagră,	4,5–5
Willemitul	Zn_2SiO_4	Trigonal (romboedrică)	Incoloră, galbenă-brună	5–6

Printre altele, minereurile de o anumită specie se caracterizează printr-o mare variaţie în compoziţia chimică de la un zăcămînt la altul, de la un filon la altul şi chiar în cadrul aceluiaşi filon. Extragerea şi exploatarea minereurilor utile se face, în funcţie de geneza zăcămintelor prin minerit la suprafaţă în cazul minereurilor de precipitare şi sedimentare sau subteran în cazul celor filoniene, de contact sau a separaţiunilor magmatice.

3.6. PREPARAREA MINEREURILOR

Minereurile, aşa cum rezultă din lucrările miniere de exploatare, nu pot fi utilizate în vederea extragerii elementelor utile, decît după ce au fost supuse la o succesiune de operaţiuni de preparare ce pot fi clasificate în:

— *operaţiuni de preparare mecanică:* sfărîmarea, clasarea, separarea şi concentrarea sau îmbogăţirea;

— *operaţiuni de preparare pe cale termică:* uscarea, prăjirea, calcinarea şi aglomerarea;

— *operaţiuni de separare şi concentrare pe cale chimică sau fizico-chimică:* amalgamarea, cianurarea, extracţia, cromatografia cu schimbători de ioni şi altele.

3.6.1. OPERAŢIUNI DE PREPARARE PE CALE MECANICĂ

Prin operaţiuni de preparare pe cale mecanică a substanţelor minerale se urmăreşte obţinerea anumitor dimensiuni şi separarea şi concentrarea pînă la un anumit conţinut de substanţe utile.

3.6.1.1. SFĂRÎMAREA

Operaţiunea de *sfărîmare* este menită să reducă dimensiunile materialului brut pînă la limitele cerute de procesul tehnologic utilizat şi poate consta din: strivire, lovire, frecare sau despicare. După dimensiunile materialului deosebim: *sfărîmare preliminară* (250—40 mm), *sfărîmare medie* (40—10 mm), *sfărîmare măruntă* (10—1 mm) şi sfărîmare *fină* sau *măcinare* (0,8—0,3 mm).

Sfărîmarea preliminară de obicei se realizează cu ajutorul concasoarelor cu fălci, constituite din două plăci metalice puternice oscilante (fig. 3—3) sau a concasoarelor conice formate dintr-un cilindru cu un corp conic în rotaţie (fig. 3—4).

În cazul concasoarelor cu fălci, numărul de oscilaţii pe minut (K) necesare pentru a obţine o sfărîmare optimă este dat de relaţia:

$$K = 600\sqrt{\frac{\operatorname{tg}\varphi}{S}} \ldots 630\sqrt{\frac{\operatorname{tg}\varphi}{S}}, \qquad (3-1)$$

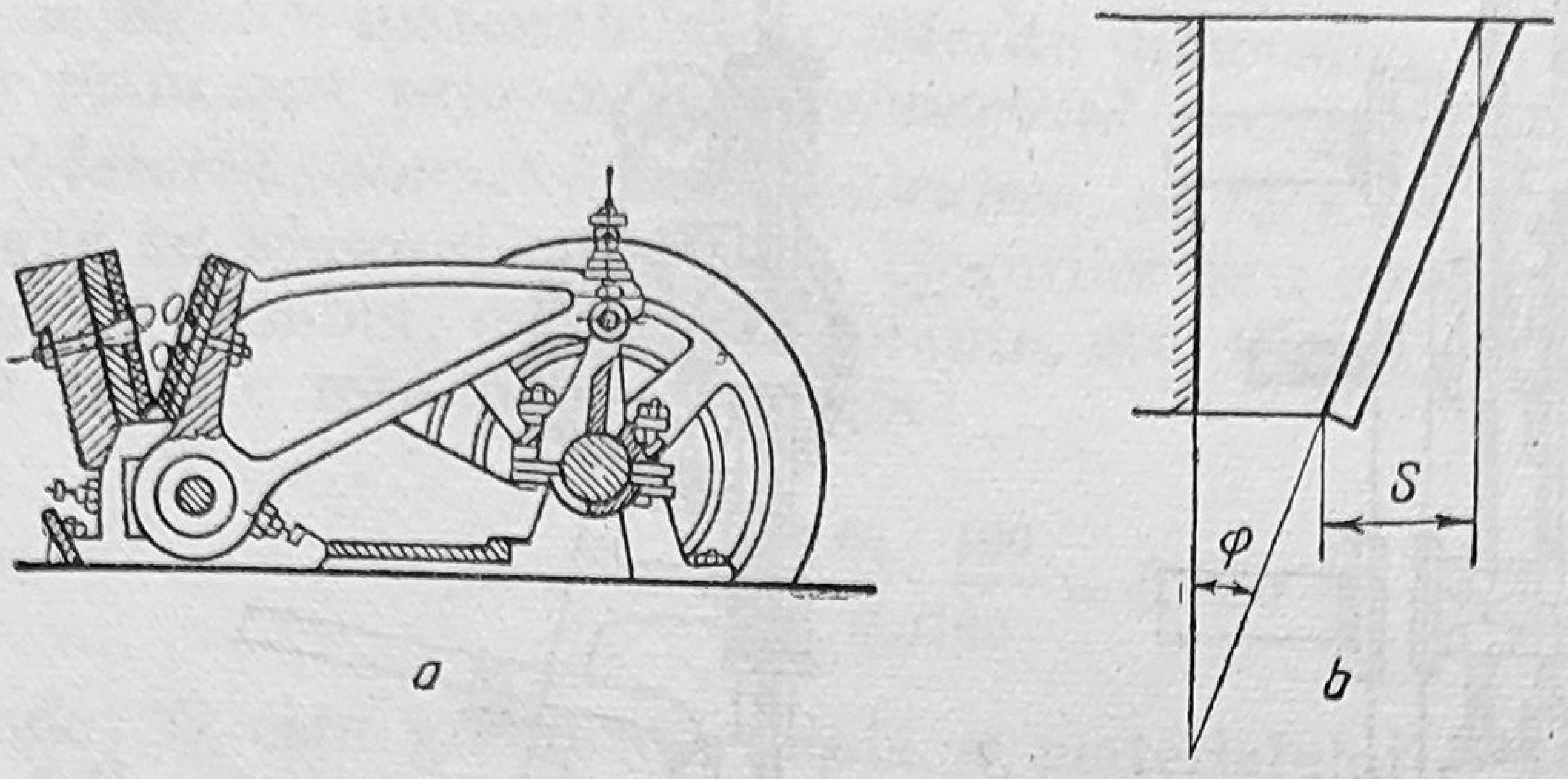


Fig. 3.3 Concasor cu fălci:
a — secțiune verticală; *b* — unghiul de deschidere φ.

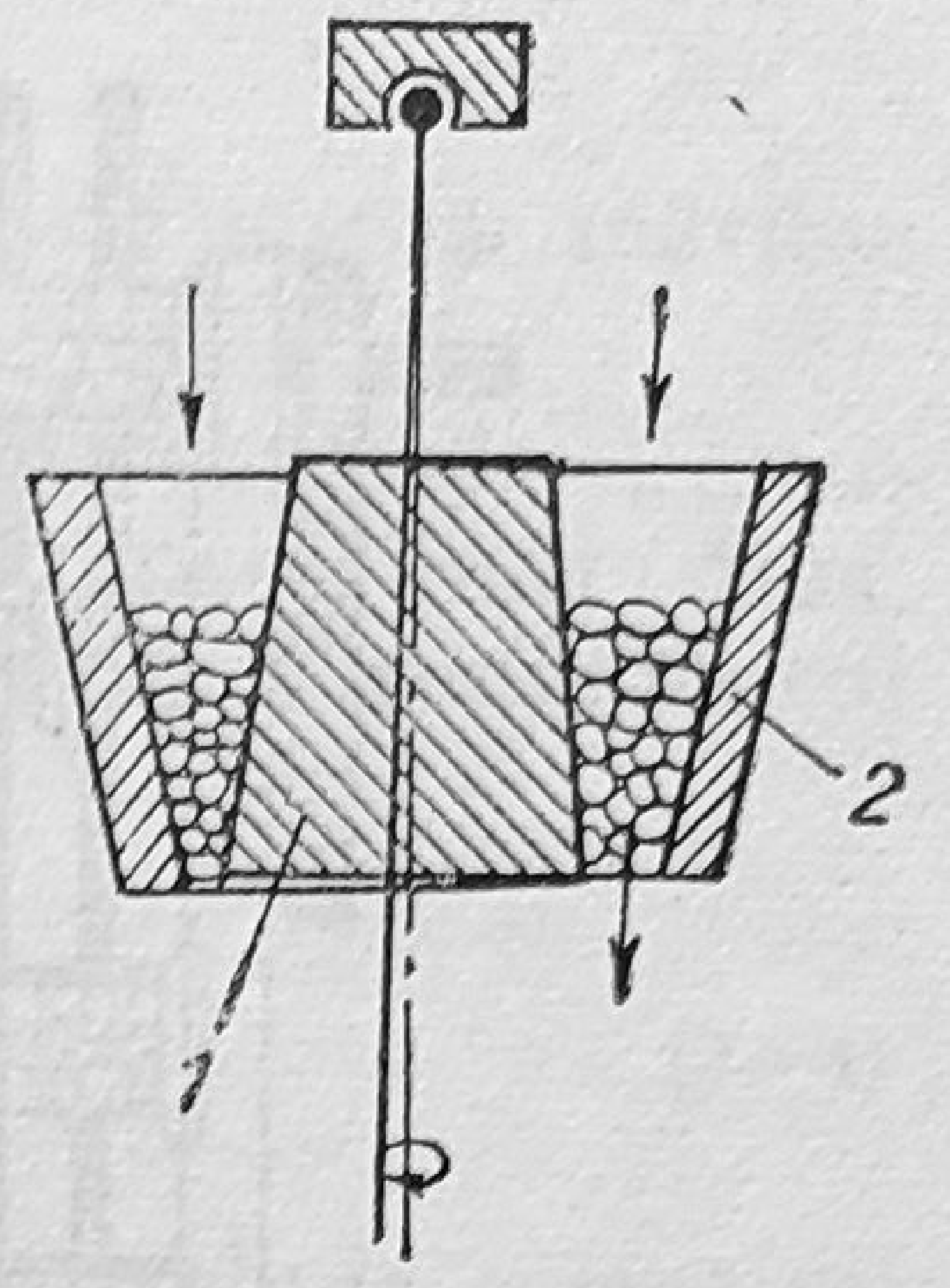


Fig. 3.4 Concasor conic:
1 — trunchi de con; *2* — manta tronconică.

unde: S este distanța de îndepărtare a fălcii (fig. 3—3 *b*); φ — unghiul de deschidere.

Mașinile cele mai apreciate pentru sfărîmarea medie și măruntă sînt concasoarele cu cilindrii sau valțuri (fig. 3—5) formate din doi cilindrii metalici paraleli cu diametrul cuprins între 230—1500 mm, ce se învîrtesc în sensuri diferite în jurul axelor lor, zdrobind materialul pătruns între ei prin presiune și frecare. Între diametrul cilindrilor și mărimea bucăților de material supus sfărîmării există relația:

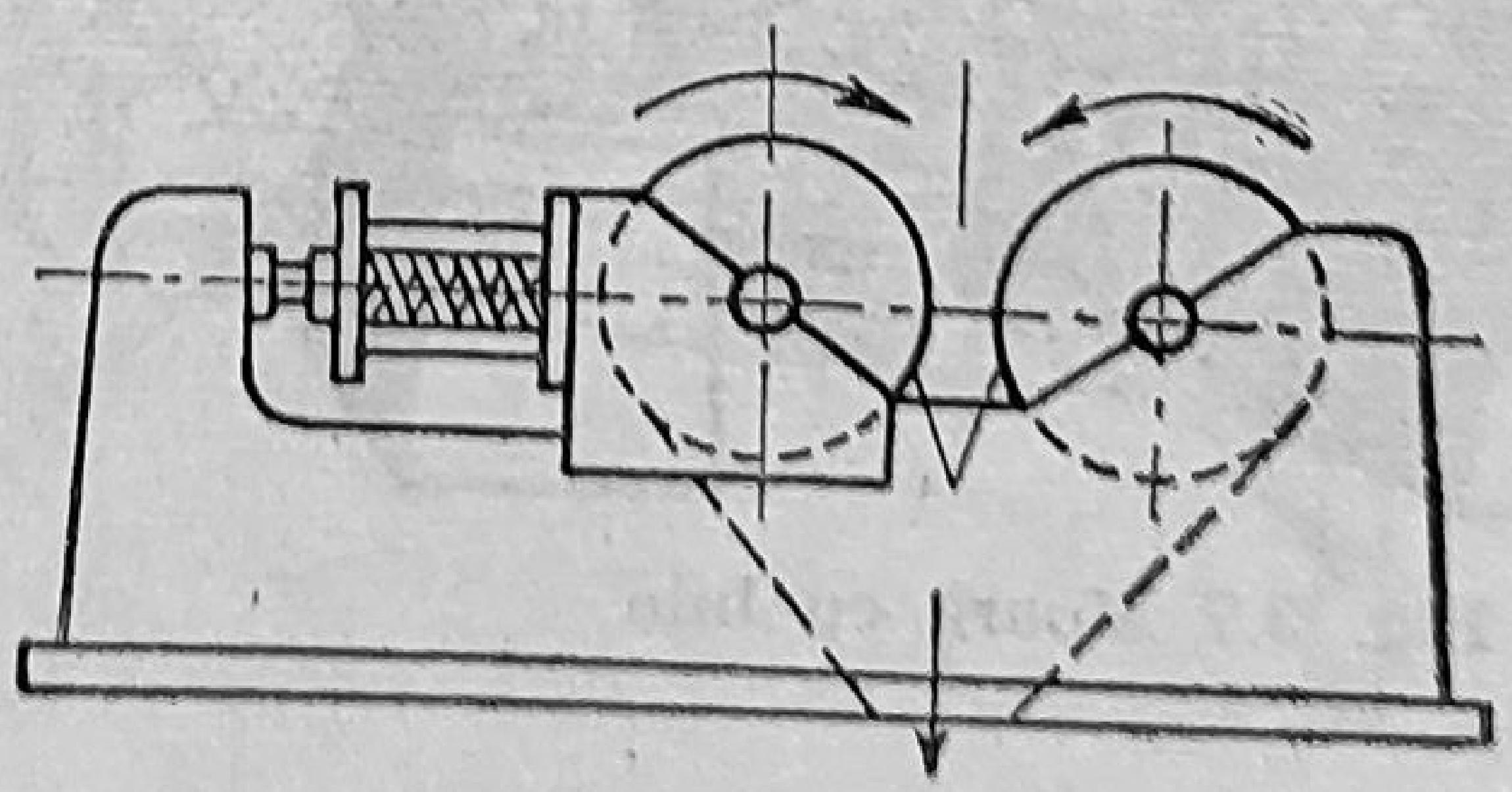
$$R = \frac{r}{1 - \cos\frac{\varphi}{2}}, \tag{3—2}$$

unde: R este raza bucăților de material; r — raza cilindrilor; φ — unghiul de deschidere.

Măcinarea fină este operația proprie șteampurilor și a morilor cu bile sau vergele. Șteampurile (fig. 3—6) se constituie în baterii reunind 2,3 sau 5 săgeți, fiecare în greutate de cîte 180—850 kg, ce efectuează zdrobirea materialului într-o piuă prin cădere de la o distanță de 15—25 cm. Acționate cu ajutorul aburilor, hidraulic sau pneumatic, ele execută între 90—100 lovituri pe minut.

Morile cu bile sau vergele sînt cele mai folosite instalații pentru măcinare și se compun dintr-un tambur metalic căptușit cu plăci sau bare, în care se introduce materialul supus măcinării împreună cu bile sau vergele din

Fig. 3.5 Concasor cu cilindrii (valțuri).



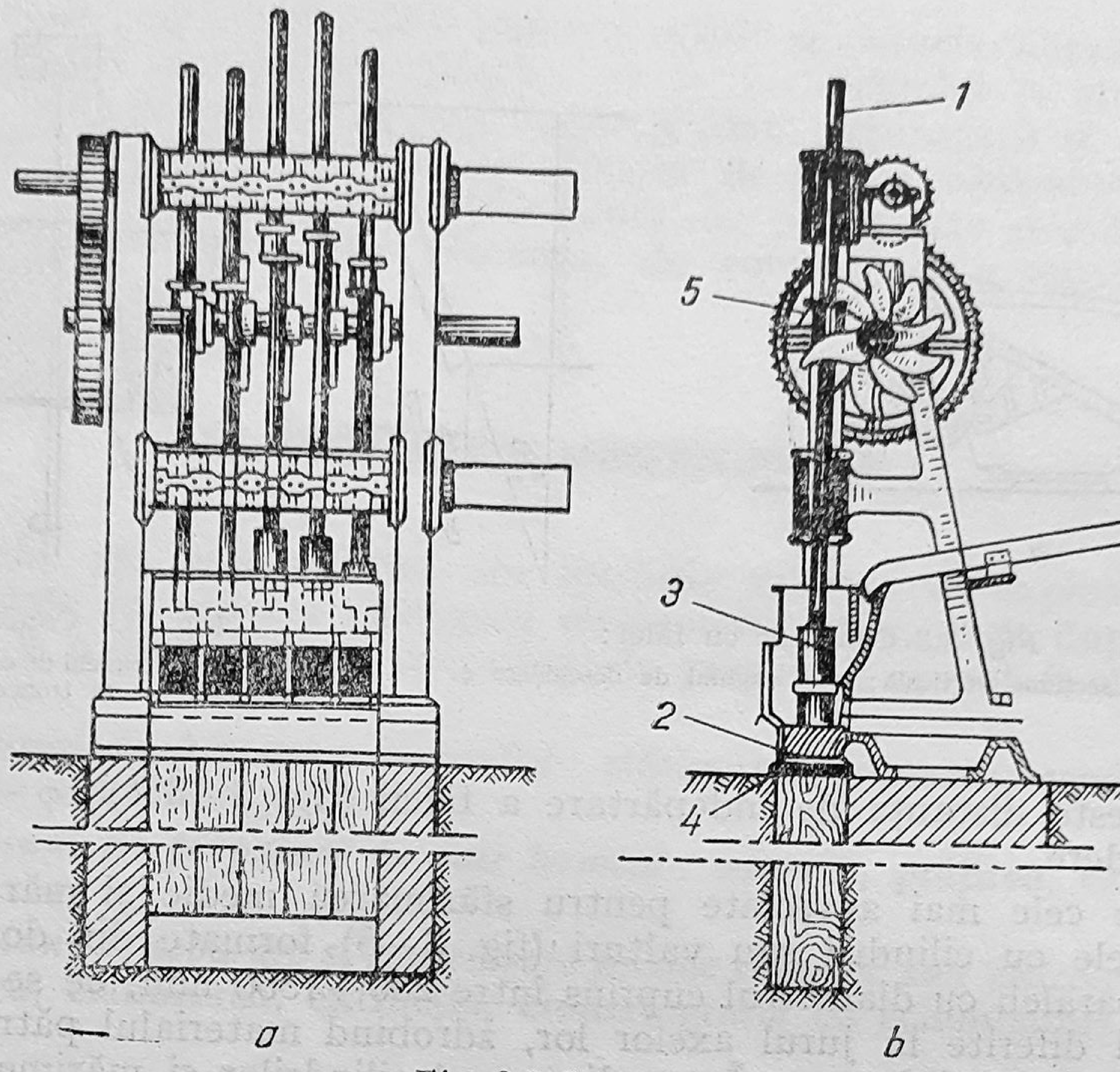


Fig. 3.6 Steampuri :
a — baterie cu săgeţi; *b* — săgeată; *1* — tijă metalică; *2* — sabot; *3* — îngreunători; *4* — pană; *5* — cap de ridicare.

oţel, fontă, silex sau porţelan (fig. 3—7). Prin rotire, sub acţiunea forţei centrifuge, încărcătura se ridică la o anumită înălţime, de unde se rostogoleşte producînd prin lovire şi frecare o măcinare avansată a materialului (fig. 3—8). Numărul de rotiri (*n*) corespunzătoare efectului optim de măcinare este dat de relaţia :

$$n = \frac{37{,}2}{D} \text{ rot/min}, \qquad (3\text{—}3)$$

unde *D* este diametrul tamburului, în metri.

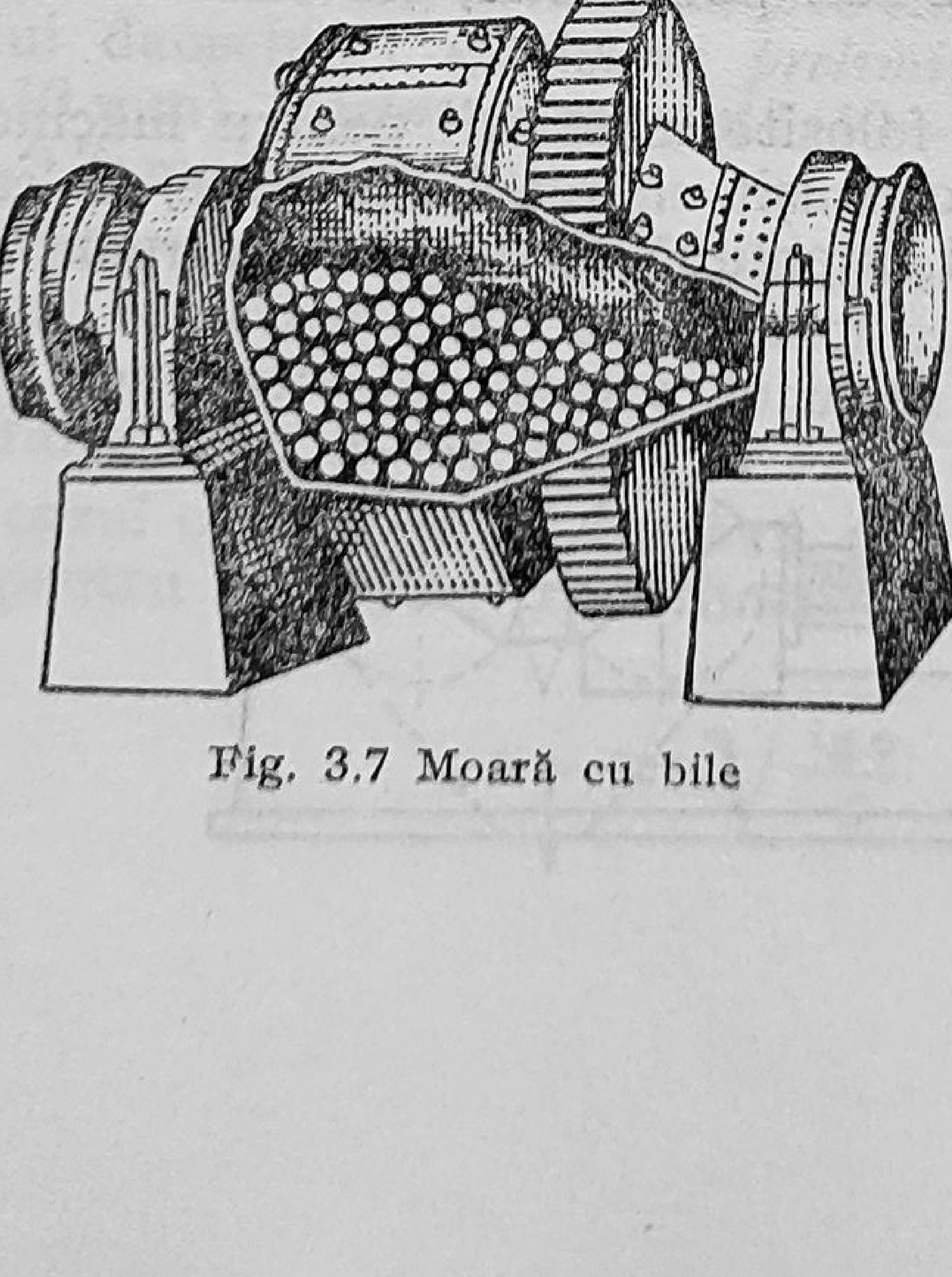


Fig. 3.7 Moară cu bile

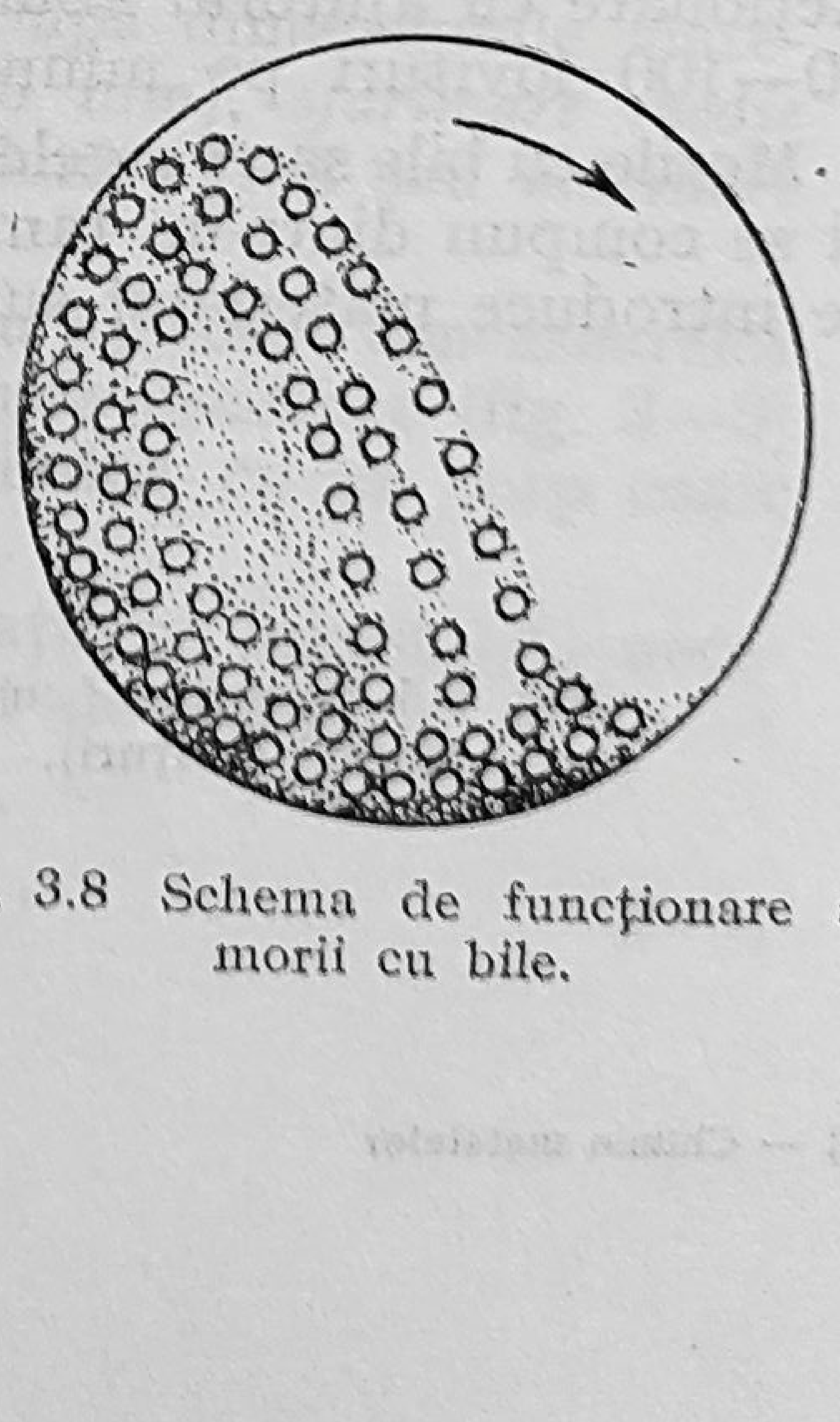


Fig. 3.8 Schema de funcţionare a morii cu bile.

3.6.1.2. CLASAREA

Separarea materialului de diferite dimensiuni în clase de aceeaşi mărime se realizează prin *clasare volumetrică* sau *gravimetrică*.

Clasarea volumetrică sau ciuruirea, se face pe baza diferenţei de dimensiune cu ajutorul grătarelor, ciururilor sau sitelor de diferite tipuri: fixe, mobile, tambur, oscilante, vibrante, etc. (fig. 3—9 şi 3—10). Randamentul de sortare este dat de relaţia:

$$E = \frac{G_1 \cdot 100}{G_a/100} = 10\,000\,\frac{G_1}{G_a}\,,\ \%, \qquad (3-4)$$

unde: G este greutatea totală a materialului iniţial ce trebuie sortat în kg; G_1 — greutatea cernutului (a materialului ce trece prin ochiurile sitei), după sortare în kg; G_a — cantitatea de particule mai mici decît ochiurile sitei existente în materialul iniţial în %.

Clasarea gravimetrică se foloseşte la separarea materialelor fin divizate (<1—2 mm). Principial metoda se bazează pe diferenţa dintre vitezele limită de cădere în fluide a particulelor de diferite dimensiuni. Studiind căderea corpurilor în fluide se constată că mai întîi cad cu o viteză uniform accelerată, iar după cîteva secunde, continuă să cadă cu o viteză constantă numită viteză limită (v_{lim}), a cărei valoare se poate calcula cu ajutorul relaţiei:

$$v_{lim} = K\sqrt{\frac{d(\delta - \gamma)}{\gamma}}\,,\ \text{cm/s}, \qquad (3-5)$$

unde: d este diametrul materialului în cm; δ — greutatea specifică a materialului; γ — greutatea specifică a fluidului; K — un coeficient ce depinde de forma corpului solid.

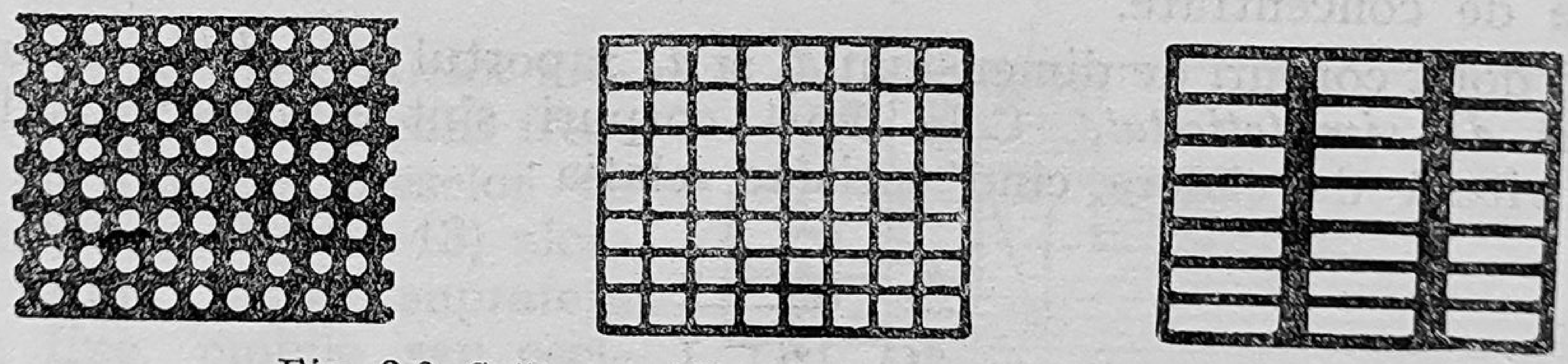


Fig. 3.9 Grătare utilizate în clasarea volumetrică.

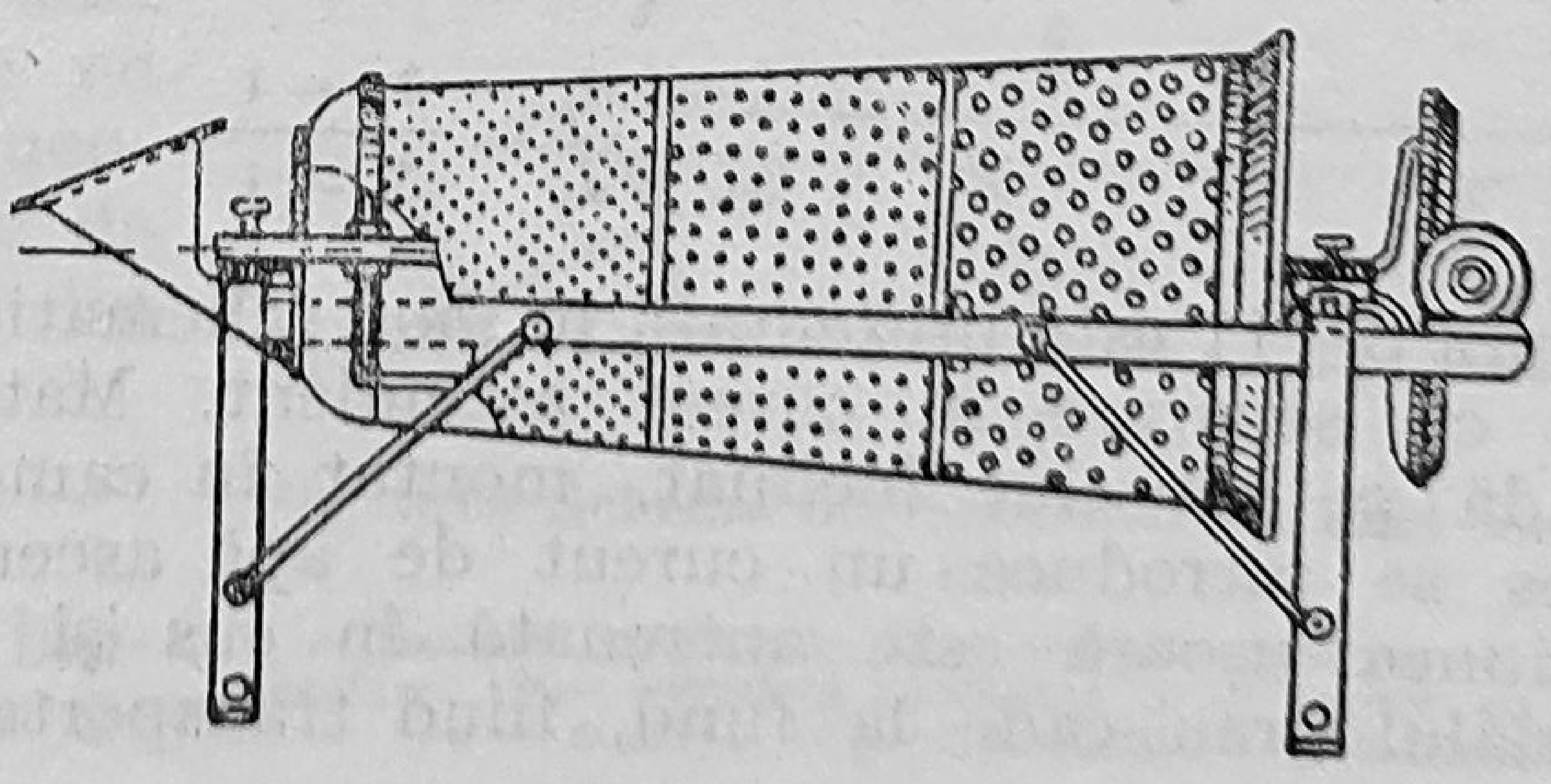


Fig. 3.10 Ciur în formă de tambur.

3.6.1.3. SEPARAREA SAU CONCENTRAREA

Pentru ca substanţele minerale să poată fi utilizate cît mai economic în procesele metalurgice, în afară de anumite dimensiuni, necesită şi un conţinut optim în elementele utile. Realizarea celei de-a doua condiţii se face cu ajutorul celor mai variate metode de *separare, concentrare* şi îmbogăţire cum sînt: *separarea manuală, radiometrică, gravimetrică, electrostatică, magnetică, flotaţia* şi altele.

Separarea manuală

În cazul mineralelor de dimensiuni ceva mai mari, se poate utiliza separarea manuală bazată pe proprietăţile fizico-chimice diferite ale mineralelor utile de ale sterilului cum sînt: culoarea, luciul, forma şi altele. Eficienţa metodei este afectată în mare măsură de îndemînarea şi spiritul de observaţie al operatorului.

Separarea radiometrică

Mineralele radioactive, se pot separa de steril pe baza proprietăţilor de a emite radiaţii nucleare. În acest scop, materialul zdrobit în bulgări mari, se transportă pe o bandă rulantă la capătul căreia se află montat un detector de radiaţii şi două jghiaburi de colectare ce se pot închide şi deschide alternativ prin comandă electronică. Ori de cîte ori, pe bandă circulă un mineral radioactiv, detectorul va acţiona dispozitivul electromecanic deschizînd jgheabul de colectare a mineralelor radioactive şi va închide pe cel de colectare a sterilului.

Separarea gravimetrică

Separările de acest gen se efectuează în medii fluide pe baza greutăţii specifice a mineralelor, a dimensiunilor lor şi a legilor căderii corpurilor în fluide, cele mai răspîndite metode fiind: separarea în fluide dense, în aparate cu curent ascendent, prin zeţaj, pe jgheaburi de spălare şi pe mese de concentrare.

Avînd două corpuri de dimensiuni d_1 şi d_2 raportul $q = d_1/d_2$ se numeşte *coeficient de simptoticitate*. Cele două corpuri sînt simptotice, adică au aceeaşi viteză de cădere cînd satisfac relaţia:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\delta_2 - \gamma}{\delta_1 - \gamma}, \qquad (3-6)$$

unde: δ_1 şi δ_2 sînt densităţile celor două corpuri, iar γ — densitatea fluidului. În cazul apei, $\gamma = 1$, relaţia de mai sus devine:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\delta_2 - 1}{\delta_1 - 1}. \qquad (3-7)$$

În figura 3—11 este prezentată în mod schematic funcţionarea unui hidroclasor cu separare în curent ascendent. Materialul de separat se lasă să cadă pe un ciur înclinat, montat în camera aparatului. Din partea de jos se introduce un curent de apă ascendent şi un curent de aer. Fracţiunea uşoară este antrenată în sus şi trecută peste un prag, iar materialul greu cade la fund, fiind transportat de un elevator.

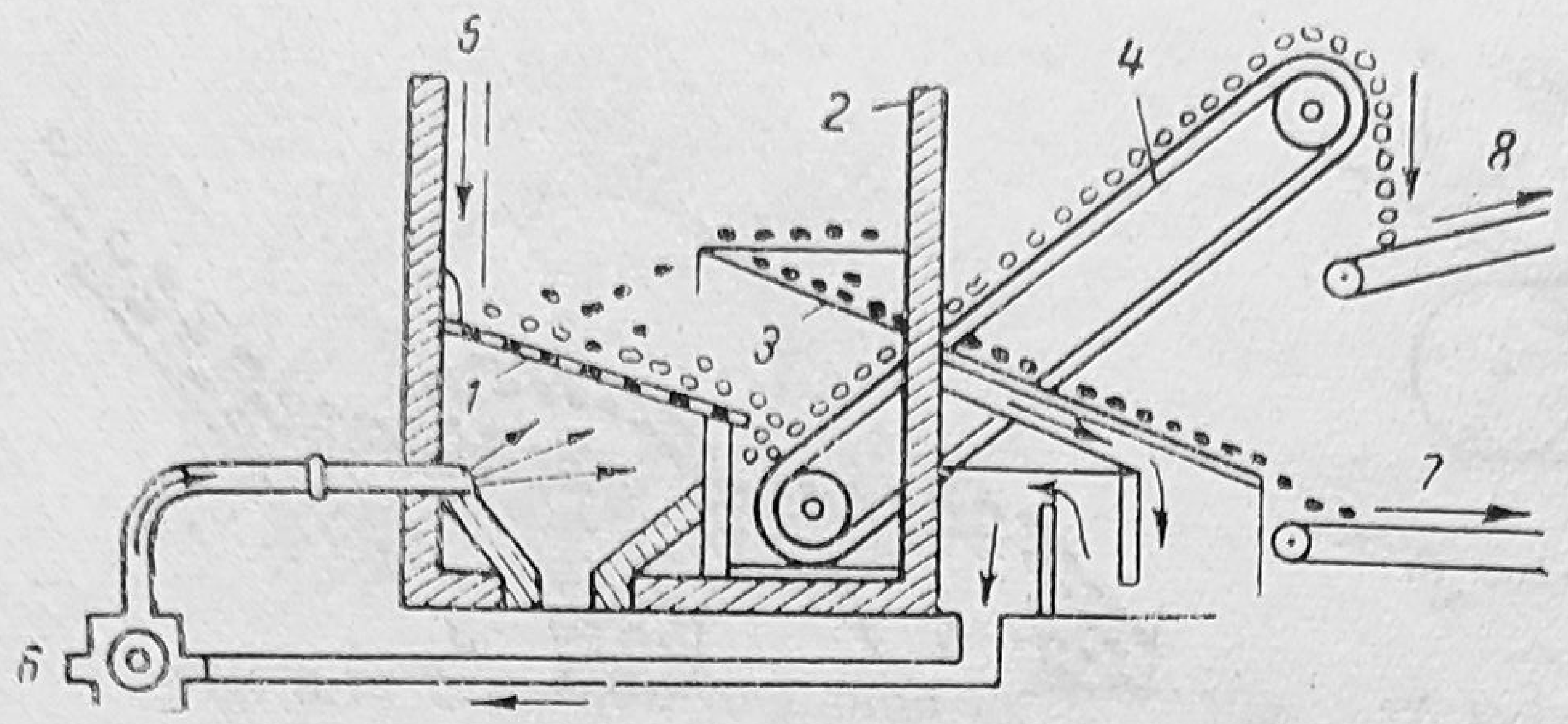


Fig. 3.11 Schema de funcționare a unui hidroclasor:
1 — ciur înclinat; *2* — camera aparatului; *3* — prag; *4* — elevator; *5* — alimentare cu minereu; *6* — aer și apă; *7* — mineral util; *8* — steril.

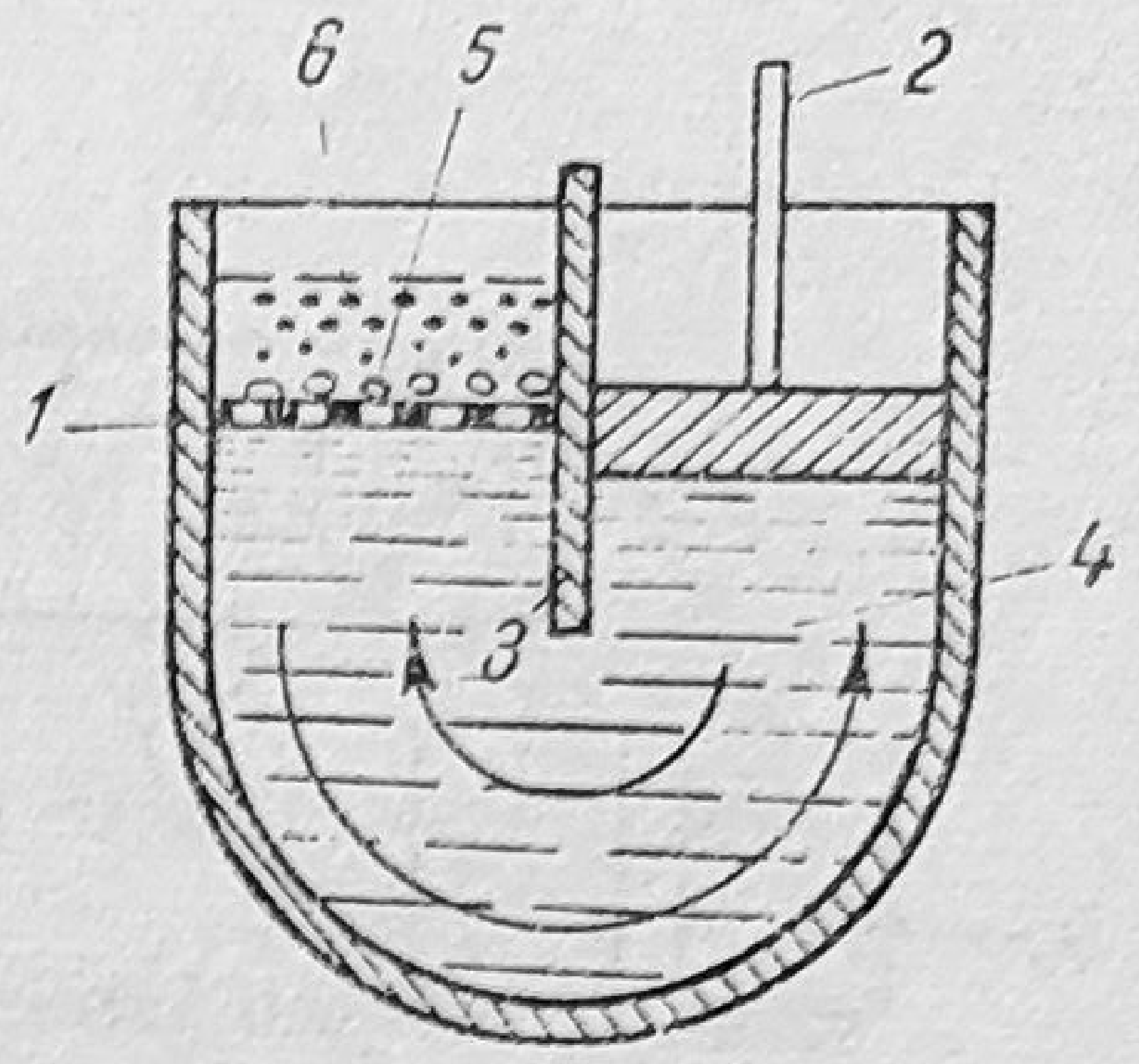


Fig. 3.12 Secțiune printr-un separator prin zețaj:
1 — ciur; *2* — piston; *3* — perete despărțitor; *4* — apă; *5* — steril; *6* — mineral.

În cazul separării prin zețaj, coeficientul de clasare ($\acute{q}$) este dat de relația:

$$\acute{q} = \frac{\delta' - 1}{\delta - 1} \sqrt{\frac{\delta' - 1}{2(\delta - 1)}}, \qquad (3-8)$$

unde: δ' este densitatea mineralului mai greu, iar δ — densitatea mineralului mai ușor. Un separator prin zețaj (fig. 3—12) este format din două compartimente alimentate cu apă. Într-unul se află un ciur pe care se depune materialul de separat, iar în celălalt un piston ce execută mișcări de sus în jos, obligînd materialul din primul compartiment prin ridicări și căderi repetate sub presiunea apei, să se așeze pe ciur în ordinea densităților.

În jgheaburile de spălare, separarea materialului se face pe principiul fenomenului de aluvionare întîlnit în natură: materialul mai greu se depune la începutul jgheabului și la fund, iar cel mai ușor este transportat la distanță, deasupra celui greu.

Separarea materialelor măcinate fin, se realizează frecvent cu ajutorul meselor de concentrare (fig. 3—13) alcătuite din niște suprafețe plane fixe, mobile sau oscilante cu o anumită înclinare, pe care se circulă materialul de separat sub forma unei tulbureli. Separarea este cu atît mai eficace, cu cît dimensiunea, densitatea și forța de frecare dintre granulele din amestec este mai mare.

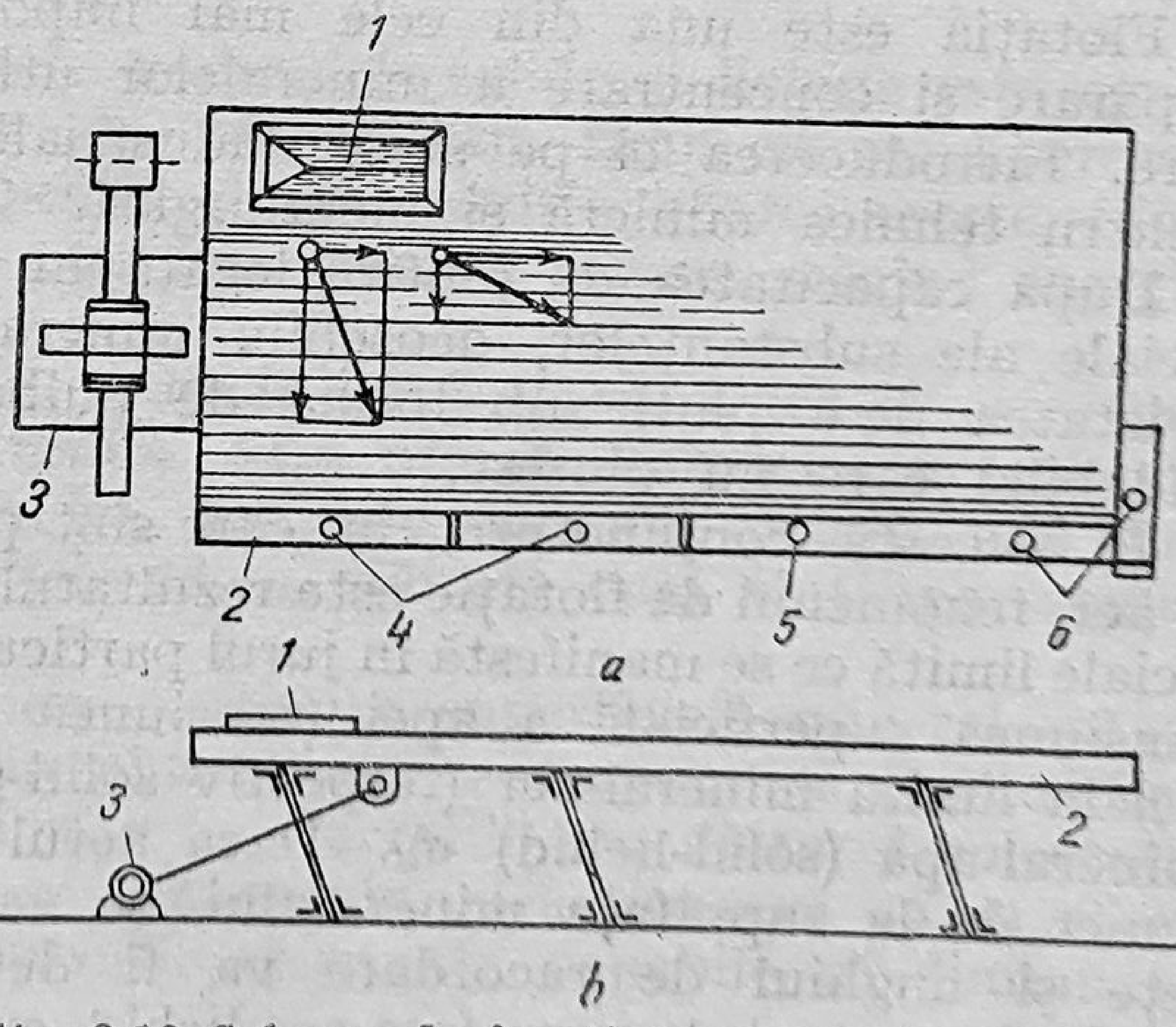


Fig. 3.13 Schema de funcționare a unei mese oscilante:
a — secțiune orizontală; *b* — secțiune transversală; *1* — alimentare; *2* — suprafață oscilantă; *3* — motor cu excentric; *4* — steril; *5* — produse medii; *6* — concentrat.

Separarea magnetică

Mineralele cu permeabilitate magnetică suficient de

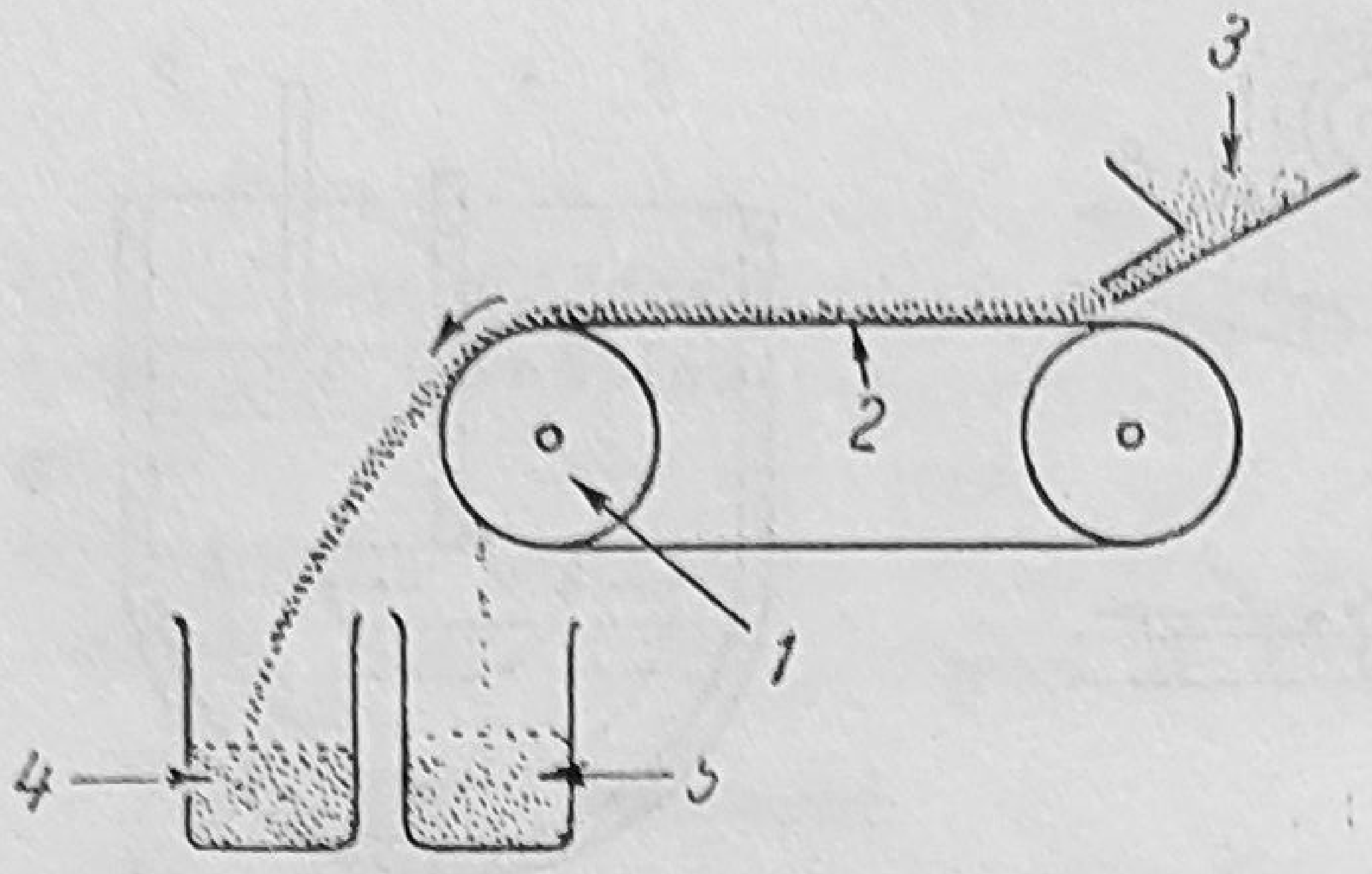


Fig. 3.14 Schema de principiu a unui separator magnetic cu bandă:
1 — rolă magnetică; 2 — bandă transportoare; 3 — alimentare; 4 — steril; 5 — mineral.

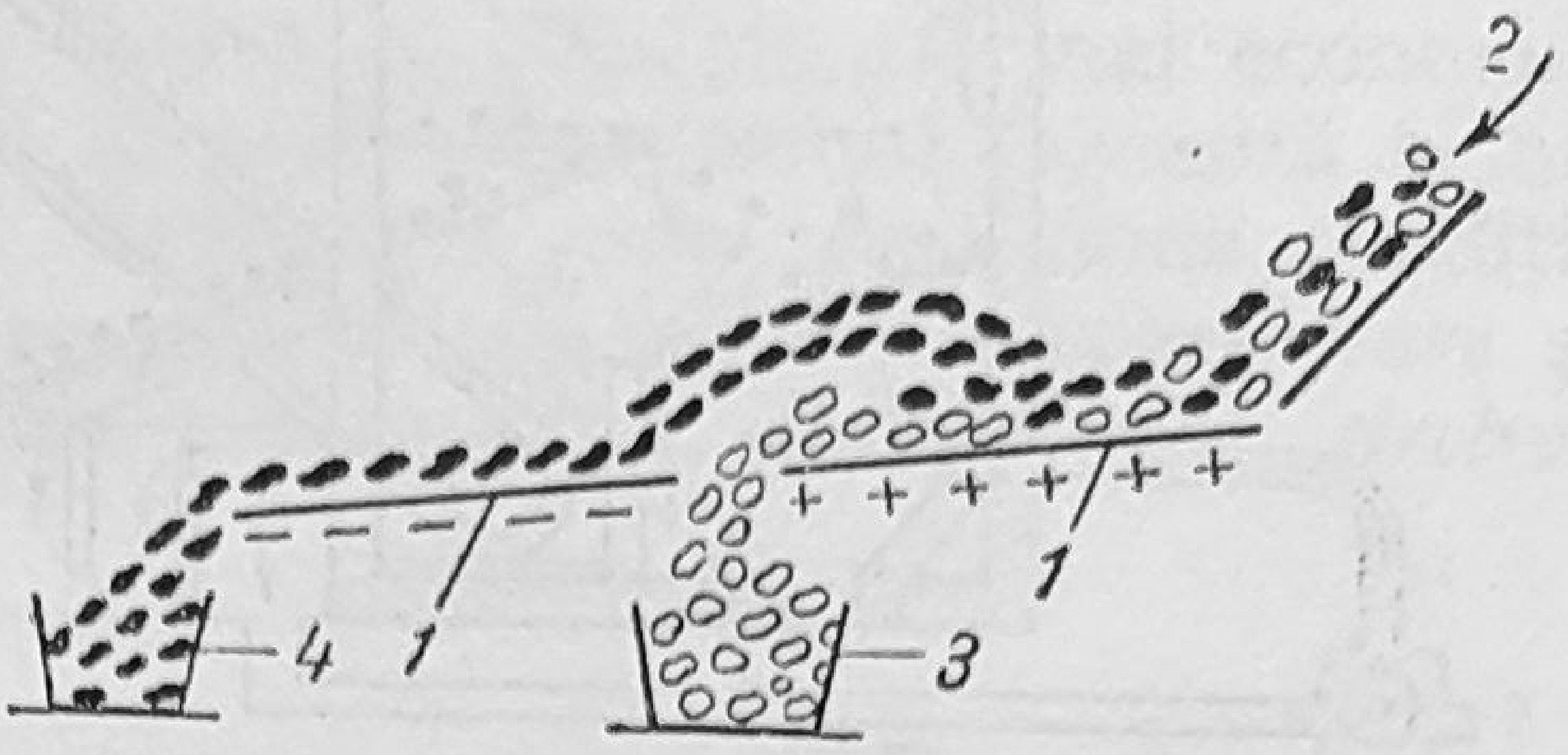


Fig. 3.15 Principiul separării electrostatice:
1 — plăci metalice; 2 — alimentare; 3 — steril; 4 — mineral.

mare spre a putea fi atrase de polii unui electromagnet industrial, se pot separa de steril cu ajutorul unui separator magnetic, cum este cel cu bandă descris în fig. 3—14.

Separarea electrostatică

Metoda se bazează pe diferenţa de conductibilitate a materialelor dintr-un amestec, lăsate să lunece pe două plăci metalice netede, înclinate, aşezate una în continuarea celeilalte şi încărcate diferit din punct de vedere electric (fig. 3—15). Spre deosebire de mineralele cu conductibilitate mică ce vor fi colectate în zona de despărţire dintre cele două plăci, mineralele cu conductibilitate mare, încărcîndu-se cu acelaşi fel de electricitate ca şi placa metalică, vor fi respinse puternic şi vor luneca pe placa următoare, unde vor fi atrase puternic şi dirijate spre un jgheab de colectare.

Flotaţia

Flotaţia este una din cele mai importante şi răspîndite metode de separare şi concentrare a mineralelor utile, în particular a celor metalifere. Introducerea ei pe scară industrială, a constituit un mare progres pentru tehnica minieră şi metalurgică.

După capacitatea de plutire legată în principal de proprietăţile superficiale ale substanţelor, deosebim minerale *hidrofobe* (neudabile) cu proprietatea de a pluti sub formă de pulberi la suprafaţa apei şi *hidrofile* (udabile) care nu plutesc.

În această conjunctură, în care sînt prezente trei faze: minereu, apă şi aer, fenomenul de flotaţie este rezultatul influenţei a trei tensiuni superficiale limită ce se manifestă în jurul particulelor minerale aflate în amestec tensiunea superficială a apei (tensiunea lichid-gaz) σ_{lg}, tensiunea superficială limită mineral-aer (respectiv solid-gaz) σ_{sg} şi tensiunea superficială mineral-apă (solid-lichid) σ_{sl}. Dacă aerul vine să înlocuiască apa într-un punct de la suprafaţa mineralului, se va forma o racordare între suprafeţe şi unghiul de racordare va fi determinat de tangenta la punctul triplu de contact, la suprafaţa aer-lichid, cu suprafaţa solidului (fig. 3—16). Unghiul de contact are o valoare caracteristică pentru două substanţe determinate, fiind dependent de situaţia şi forma suprafeţelor de separare, precum şi de cantitatea de lichid, avînd semnificaţia unei stări de echilibru

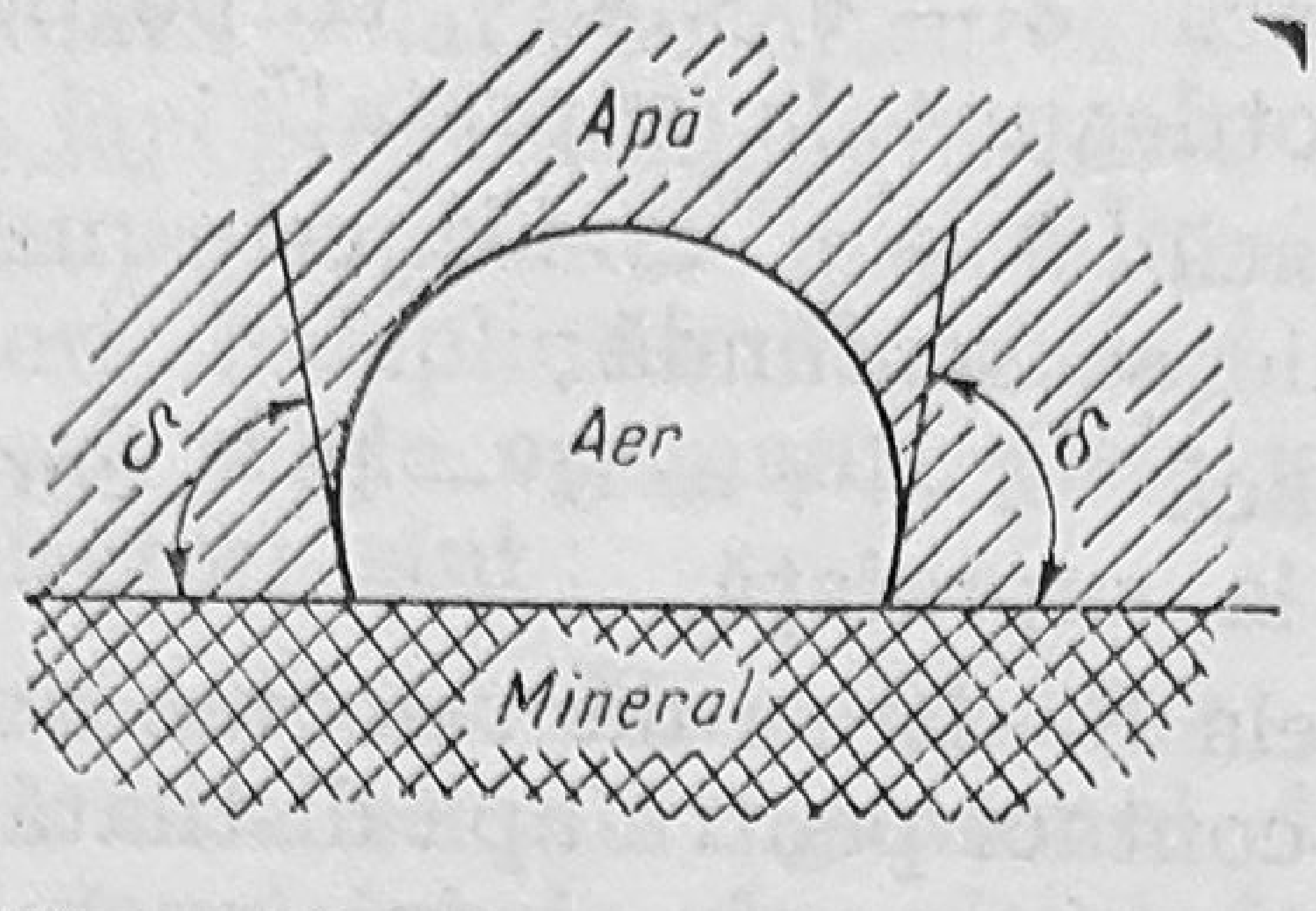


Fig. 3.16 Formarea unghiului de contact prin aderența unei bule de aer la suprafața unui mineral.

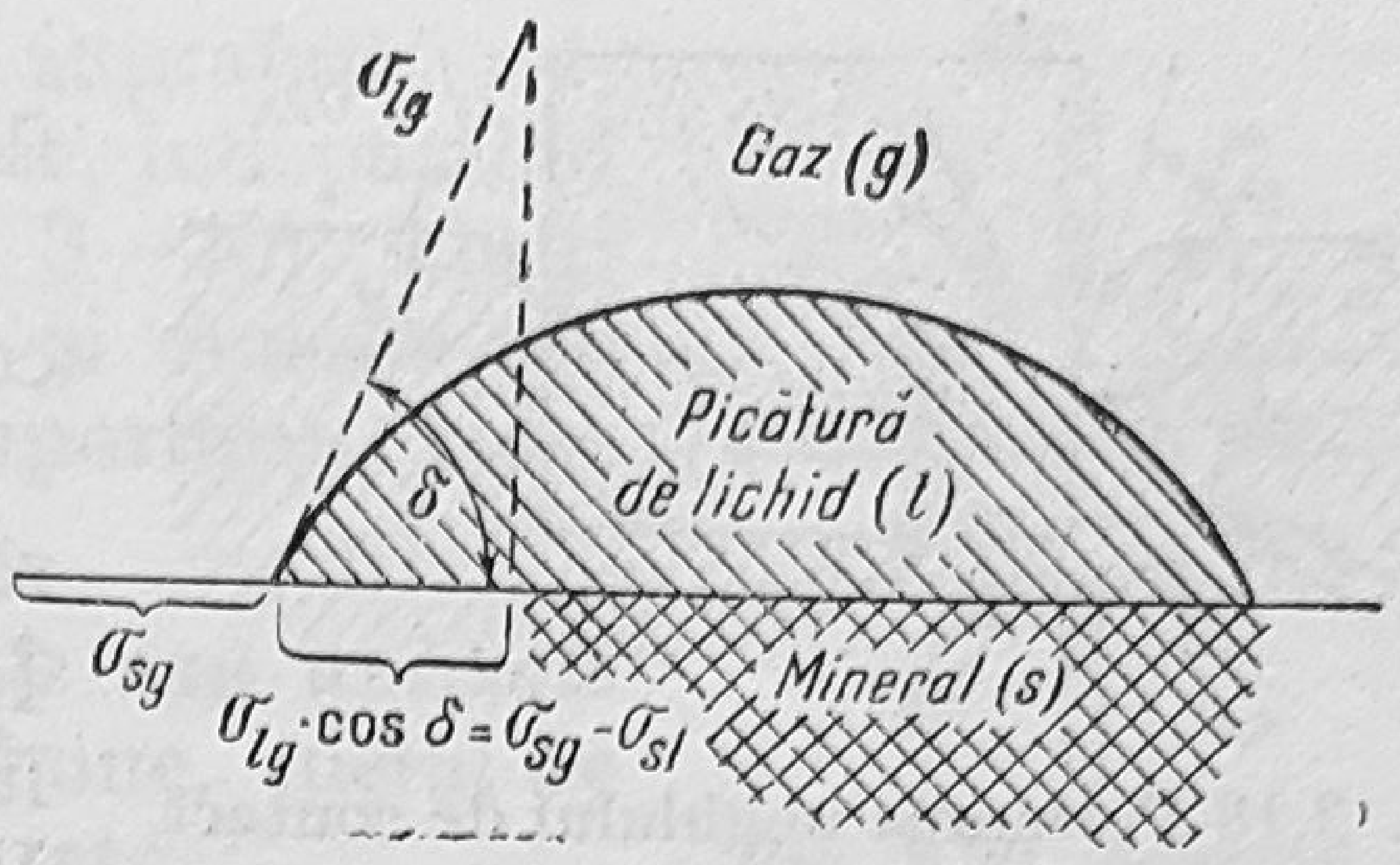


Fig. 3.17 Relația dintre unghiul de contact și tensiunea superficială.

între cele două substanțe. Dacă două faze sînt separate de o suprafață limită pe toată durata cît se află în contact, în cazul a trei faze în contact limita urmează o linie ce se deplasează pe suprafața solidului (fig. 3—17).

Tensiunile superficiale σ_{sl} și σ_{sg} acționează în direcții opuse, o parte din tensiunea superficială σ_{lg} opunîndu-se sumei celorlalte două tensiuni, acționînd pe linia de limită conform ecuației de echilibru:

$$\sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \sigma_{lg} \cos \delta = \beta. \qquad (3-9)$$

Forța de atracție în aceste procese de udare se numește *tensiune de udare* sau de *aderență*, iar energia corespunzătoare este dată de expresia:

$$A = \sigma_{sg} + \sigma_{lg} - \sigma_{ls}. \qquad (3-10)$$

Ținînd cont de relația 3—9, tensiunea de udare este: $\beta = \sigma_{sg} - \sigma_{sl}$ astfel că energia de udare devine:

$$A = \beta + \sigma_{lg}. \qquad (3-11)$$

Cum s-ar spune, atracția între toate moleculele solide și lichide este egală cu suma tensiunilor superficiale de udare. Atît timp cît se eliberează energie în procesul de udare, respectiv A este pozitiv udarea crește, fiind cu atît mai perfectă cu cît A este mai mare și invers, scăzînd energia eliberată A, scade și udarea.

De asemenea, sînt importante și valorile lui β și σ_{lg}. Dacă β este egal sau superior lui σ_{lg} udarea va fi totală. Prin urmare lichidele cu tensiune superficială slabă ca eterul, alcoolul, lichidele organice polare, udă mai ușor mineralele polare decît lichidele cu σ_{lg} ridicată cum sînt apa, acidul sulfuric, mercurul, etc.

În flotație, se caută a se ridica tensiunea superficială mineral-apă și invers, a se scădea tensiunea mineral-aer, cum s-ar spune să se modifice o suprafață deja hidrofobă pentru a o face aerofilă, cu ajutorul colectorilor care sînt adsorbiți de suprafața mineralului și acționează cu ea. Totodată se întrebuințează și spumanți, substanțe capabile să diminueze tensiunea superficială a apei.

Caracteristica flotabilității, este valoarea diferenței între unghiul de contact δ și unghiul τ format de tangenta exterioară de către δ și perpendiculara la punctul de joncțiune al celor trei faze (fig. 3—18):

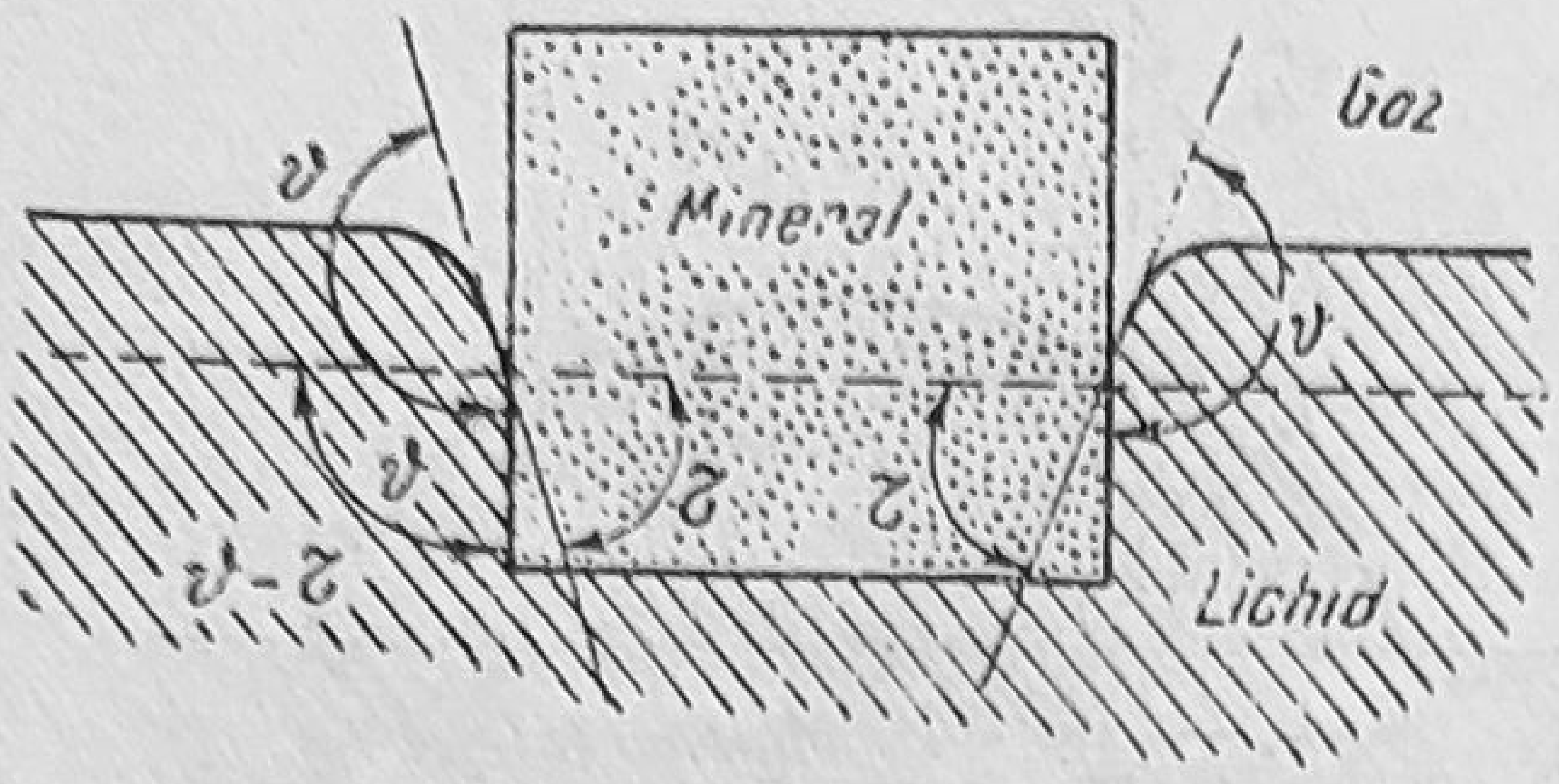


Fig. 3.18 Formarea unghiului de contact pe un mineral flotabil.

— dacă $\delta - \tau > 45°$ corpurile vor flota totdeauna la suprafaţă;

— dacă $\delta - \tau < 45°$ este negativ, corpurile se scufundă;

— dacă $\delta - \tau = 0° - 45°$ corpurile rămîn la suprafaţă.

În tabela 3—10 se dă valoarea unghiului de contact pentru apă distilată după Vallentiner în cazul unor minerale.

Din cele expuse, capacitatea de plutire se poate creea sau distruge cu ajutorul unor reactivi chimici ce modifică proprietăţile superficiale ale particulelor. După funcţiile ce le îndeplinesc, reactivii de flotaţie se împart în:

Tabela 3—10

Unghiul de contact în apă distilată

Denumirea mineralului	*Unghiul limită în grade*	*Flotabilitatea în %*
Galenă, PbS	70—75	99
Blendă, ZnS	71—72	95—98
Pirita, FeS_2	58—73	89—92
Cuarţ, SiO_2	55—58	78—79
Calcită, $CaCO_3$	45	11—56
Şisturi argiloase	13	6
Gresii	0	1

— **spumanţi,** substanţe organice hidrofobe-hidrofile cu activitate superficială, pondere moleculară medie şi solubilitate medie. Ei formează şi stabilizează spuma, cînd în amestecul de apă şi material măcinat se introduc bule de aer (fig. 3—19) graţie grupării hidrofile adsorbite pe suprafaţa apei. Din această clasă fac parte: uleiul de pin, uleiul de eucalipt, uleiul de terebentină, crezolul $CH_3C_6H_4OH$, xilidina $(CH_3)_2C_6H_3\ OH$, terpineolul $C_{10}H_{18}O$, terpina $C_{10}H_{20}O_2$, alcoolul butilic C_4H_9OH, alcoolul amilic $C_5H_{11}OH$ şi alţii.

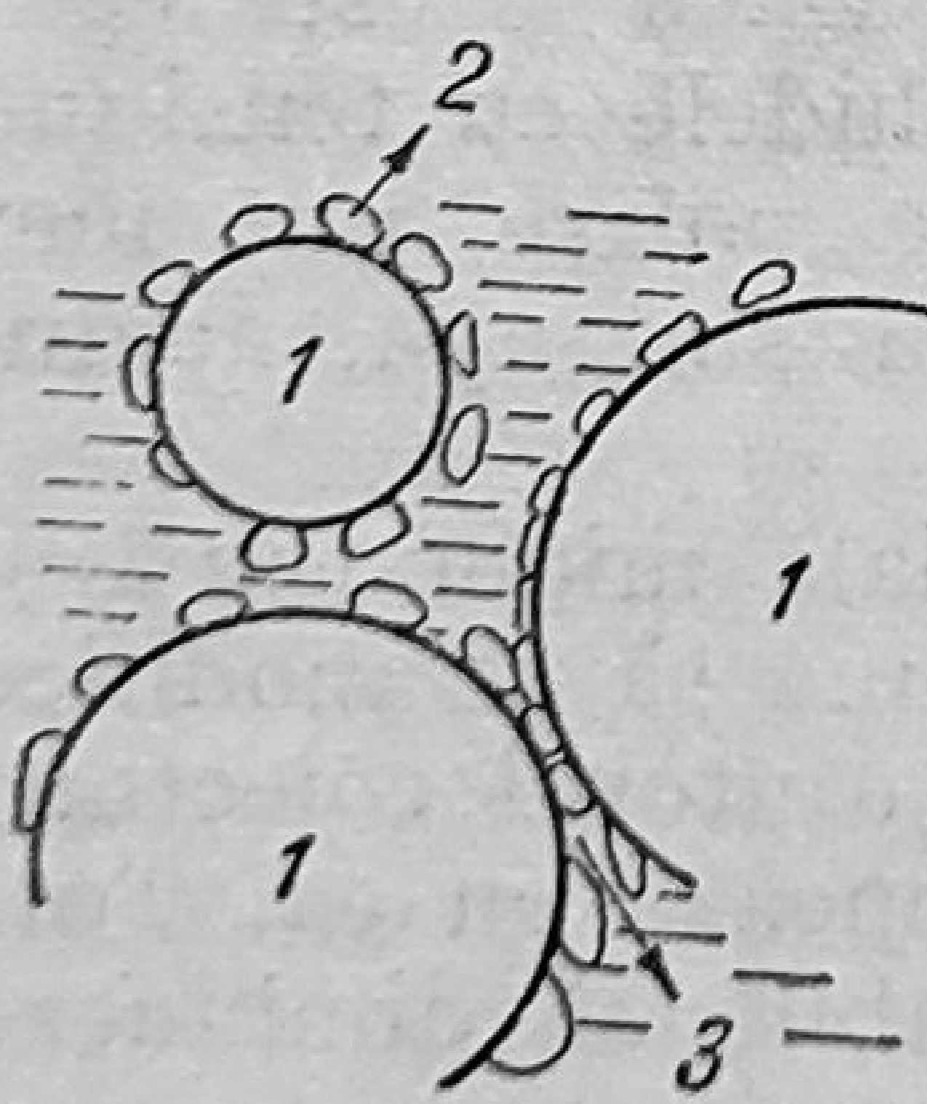


Fig. 3.19 Alipirea bulelor de aer la suprafaţa particulelor minerale: 1 — băşici de aer; 2 — grăunţi de mineral; 3 — lichid.

— **colectori,** substanţe organice polare-nepolare ce acţionează la suprafaţa mineralelor prin reacţii chimice, de chemosorbţie sau adsorbţie, pentru a mări caracterul hidrofob al mineralelor, reducînd udabilitatea şi făcîndu-le să plutească mai uşor. Partea moleculară polară se orientează către suprafața minerală iar partea nepolară către exterior, îndepărtînd apa de pe suprafața mineralului (fig. 3—20). Mulți colectori îndeplinesc în același timp și funcția de colectori și de spumanți. Cele mai importante clase de colectori sînt:

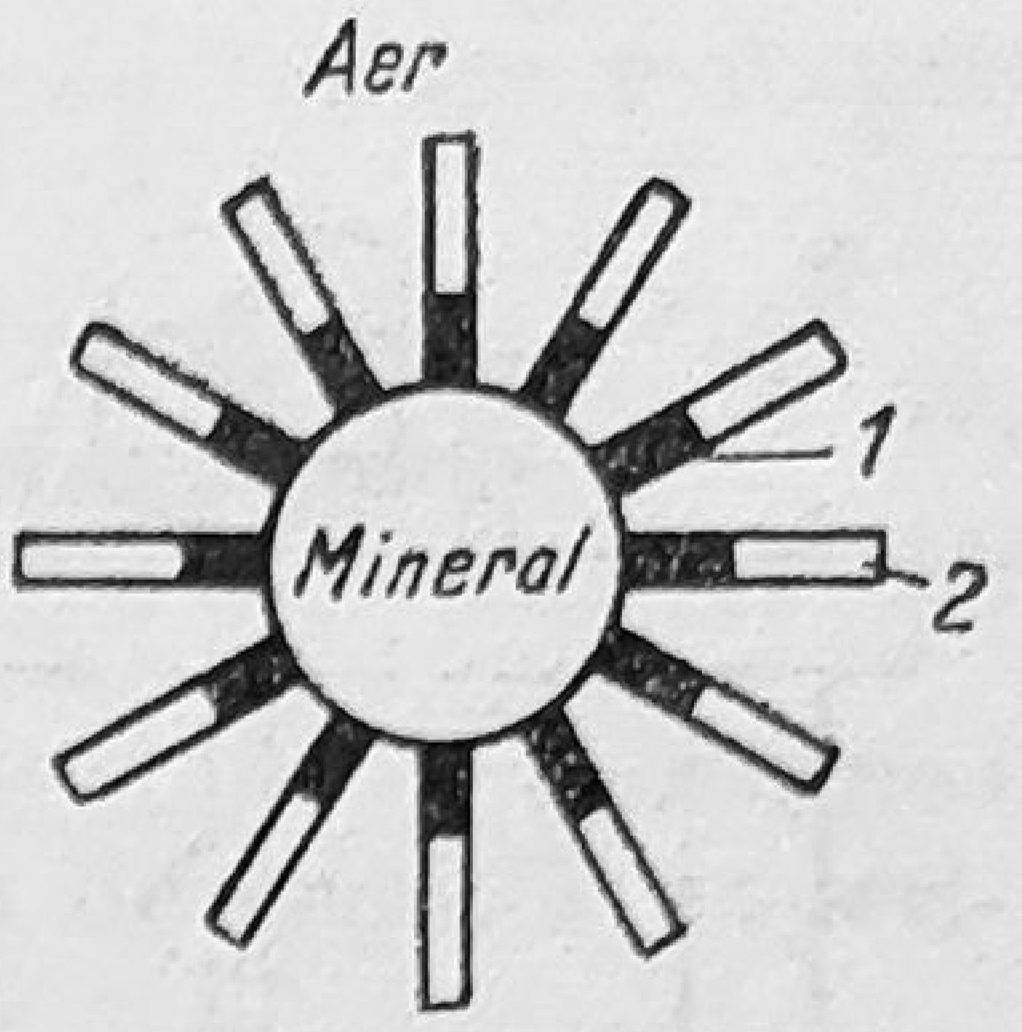


Fig. 3.20 Schema dispunerii moleculelor de colector pe o suprafață minerală:
1 — partea polară a colectorului; 2 — partea nepolară a colectorului.

— *uleiuri colectoare minerale, vegetale sau animale* printre care se află: gudronul de cărbune, uleiul de parafină, uleiul de pin, uleiul de soia, etc.;

— *colectori cu sulf:* xantații cum sînt etilxantații alcalini C_2H_5OCSSM, unde $M = Na, K$;

— *colectori cu sulf și fosfor:* compuși derivînd de la acizii ditiofosforici $(RO)_2PSSH$, de exemplu: sărurile de sodiu ale acidului dietilditiofosforic $(OC_2H_5)_2PSSNa$ și acidului diizopropilditiofosforic $(OC_3H_7)_2PSSNa$;

— *colectori cu azot:* toluidina $CH_3C_6H_4NH_2$; xilidina $(CH_3)_2C_6H_3NH_2$;

— *colectori cu sulf și azot:* tiocarbanilida $(C_6H_5NH)_2CS$;

— *acizi alifatici superiori și sărurile lor:* acidul palmitic $C_{15}H_{31}COOH$, acidul stearic $C_{17}H_{35}COOH$, acidul oleic $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH\ (CH_2)_7COOH$.

— **reactivi depresanți** cu rolul de a anula mai mult sau mai puțin flotabilitatea naturală a mineralelor. Se utilizează în flotația selectivă pentru a diminua flotabilitatea unuia sau a mai multor constituienți minerali în timp ce alții flotează. Toți depresanții au proprietatea de a face hidrofile suprafețele mineralelor de depresat și a le împiedeca să se încorporeze în spumă, fiind substanțe puternic polare (electroliți) sau substanțe avide de apă (coloizi) permițînd acțiunea lor asupra minereului de depresat.

Depresanții cei mai răspîndiți sînt: cianurile alcaline, sulfurile și sulfiții alcalini, hidroxizii ($NaOH$, $Ca(OH)_2$), carbonații, hidrogenocarbonații, fosfații alcalini, silicatul de sodiu, etc.

— **activanți,** substanțe ce distrug efectul depresanților redînd particulelor minerale proprietățile inițiale spre a flota în prezența colectorilor cum sînt: $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, H_2SO_4, Na_2S, laptele de var, etc.

Realizarea fenomenului de flotație este determinată de crearea următoarelor condiții:

— producerea unei suspensii minerale prin amestecarea și agitarea materialului fin măcinat cu apă;

— formarea unei spume prin suflarea unui curent de aer și adăugarea de spumanți și colectori;

— modificarea proprietăților superficiale ale unor substanțe din amestec prin adaus de activanți sau depresanți.

În figura 3—21 este prezentată în secțiune o celulă de flotație cu agitare mecanică și subaerație. În cazul minereurilor complexe se utilizează flotația mixtă selectivă, cînd unul din minerale mai întîi se depresează și după separarea celuilalt se activează și se separă de steril. De exemplu, minereurile complexe de PbS și ZnS se tratează cu KCN pentru depresarea ZnS, iar după separarea PbS, se activează cu $CuSO_4$, separîndu-se ZnS de steril.

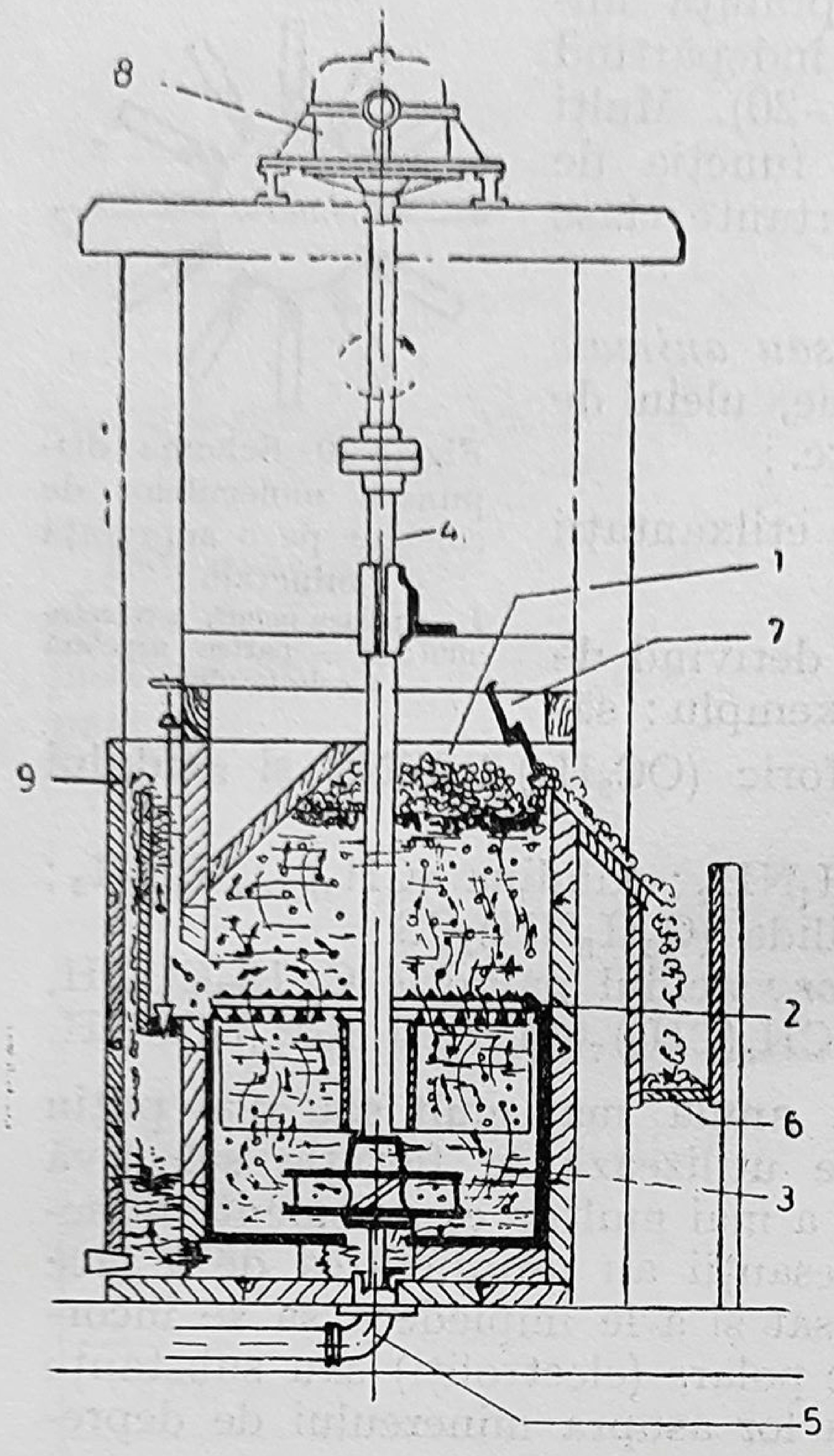


Fig. 3.21 Secțiune printr-o celulă de flotație cu agitație mecanică și subaerație:
1 — cutie superioară; *2* — grătar de lemn; *3* — compartimentul inferior; *4* — rotor; *5* — aer comprimat; *6* — jgheab cu colector de spumă; *7* — paletă; *8* — motor acționare rotor; *9* — evacuarea tulburelii în celula următoare.

La noi în țară se află montate un număr mare de instalații de flotație selectivă la Baia-Mare, Firiza, Cavnic, Brad, Gura-Barza și în alte localități.

3.6.2. OPERAȚII DE PREPARARE PE CALE TERMICĂ

În procesele de elaborare a metalelor, operațiile de preparare pe cale mecanică, sînt urmate de o serie de operațiuni de preparare pe cale termică: uscarea, prăjirea, disocierea termică și aglomerarea.

3.6.2.1. USCAREA

Așa cum rezultă din procesele de preparare, minereurile și concentratele, nu pot fi utilizate direct în pirometalurgie, deoarece au umiditate mare (8—30%) fapt ce ar determina consumuri sporite de combustibil și o micșorare a productivității agregatelor.

Umiditatea totală, înglobează trei componente: umiditatea liberă din capilare, umiditatea de adsorbție reținută puternic pe suprafața materialelor și umiditatea legată chimic (de constituție).

Îndepărtarea umidității libere se realizează prin evaporare și fierbere, iar a celor de adsorbție și constituție prin încălzire între 450—900 °C în instalații speciale — tobele de uscare (fig. 3—22). Cinetica procesului de uscare cu agenți cum sînt aerul cald, produse de ardere, etc. are loc în două etape:

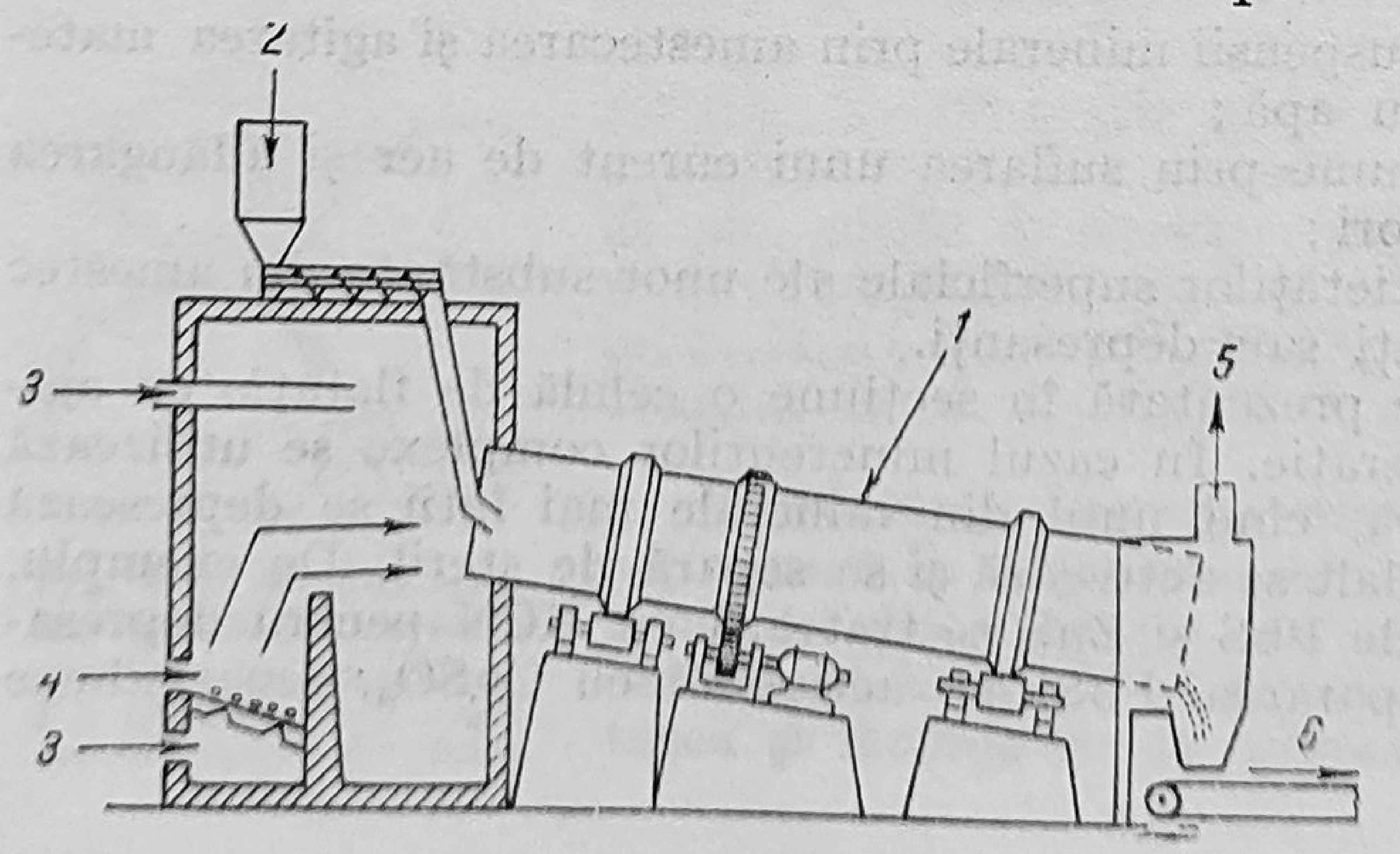


Fig. 3.22 Tobă de uscare a concentratelor:
1 — tambur rotativ; *2* — material de uscat; *3* — aer; *4* — combustibil; *5*—gaze umede; *6*—material uscat.

— îndepărtarea apei de pe suprafaţa liberă cu viteza de uscare v exprimată în kg/m²h conform relaţiilor:

$$-v = 0{,}02\ (p_s - p_d) \text{ pentru agent de uscare imobil}; \qquad (3-12)$$

$$-v = k_1(p_s - p_d) \quad \text{pentru agent de uscare mobil}, \qquad (3-13)$$

unde: p_s este tensiunea de vapori deasupra materialului; p_d — tensiunea de vapori în agentul de uscare; k_1 — constantă ce se determină experimental.

— îndepărtarea apei din masa materialului este dată de relaţiile:

$$-v = k_2(c - c_{echil}) \text{ în regim termic scăzut}; \qquad (3-14)$$

$$-v = k_2 c \qquad \text{în regim termic ridicat} \qquad (3-15)$$

unde: c este conţinutul de umiditate în materialul uscat; c_{echil} — conţinutul de umiditate de echilibru de la suprafaţa materialului; k_2 — constantă ce se determină experimental.

3.6.2.2. PRĂJIREA

Obţinerea metalelor neferoase este de neconceput în metalurgia modernă, fără o prăjire preliminară a minereurilor şi concentratelor sulfuroase în prezenţa aerului. Proceselor pirometalurgice le este proprie *prăjirea oxidantă* iar celor hidrometalurgice, *prăjirea sulfatizantă*. Desfăşurarea oxidantă sau sulfatizantă a acestor procese este legată de o suită de fenomene eterogene complicate, cum sînt cele de absorbţie, difuzie reactivă şi diferite interacţiuni chimice. În figura 3—23 se prezintă în secţiune un cuptor de prăjire vertical cu mai multe vetre.

Un rol important în începerea procesului de prăjire îl are temperatura de aprindere a sulfurii metalice, adică temperatura la care oxidarea este atît de intensă încît determină propagarea spontană a procesului în toată masa materialului. În tabela 3—11 se dau temperaturile de aprindere ale unor sulfuri metalice în aer, în funcţie de granulaţie Conform ecuaţiei Maxwel-Bolzmann, temperatura de aprindere a sulfurii este cu atît mai mică cu cît particulele minerale sînt mai fine, respectiv numărul de molecule active (n_A) susceptibile de a reacţiona chimic este mai mare:

$$n_A = N \cdot e^{-E_a/RT}, \qquad (3-16)$$

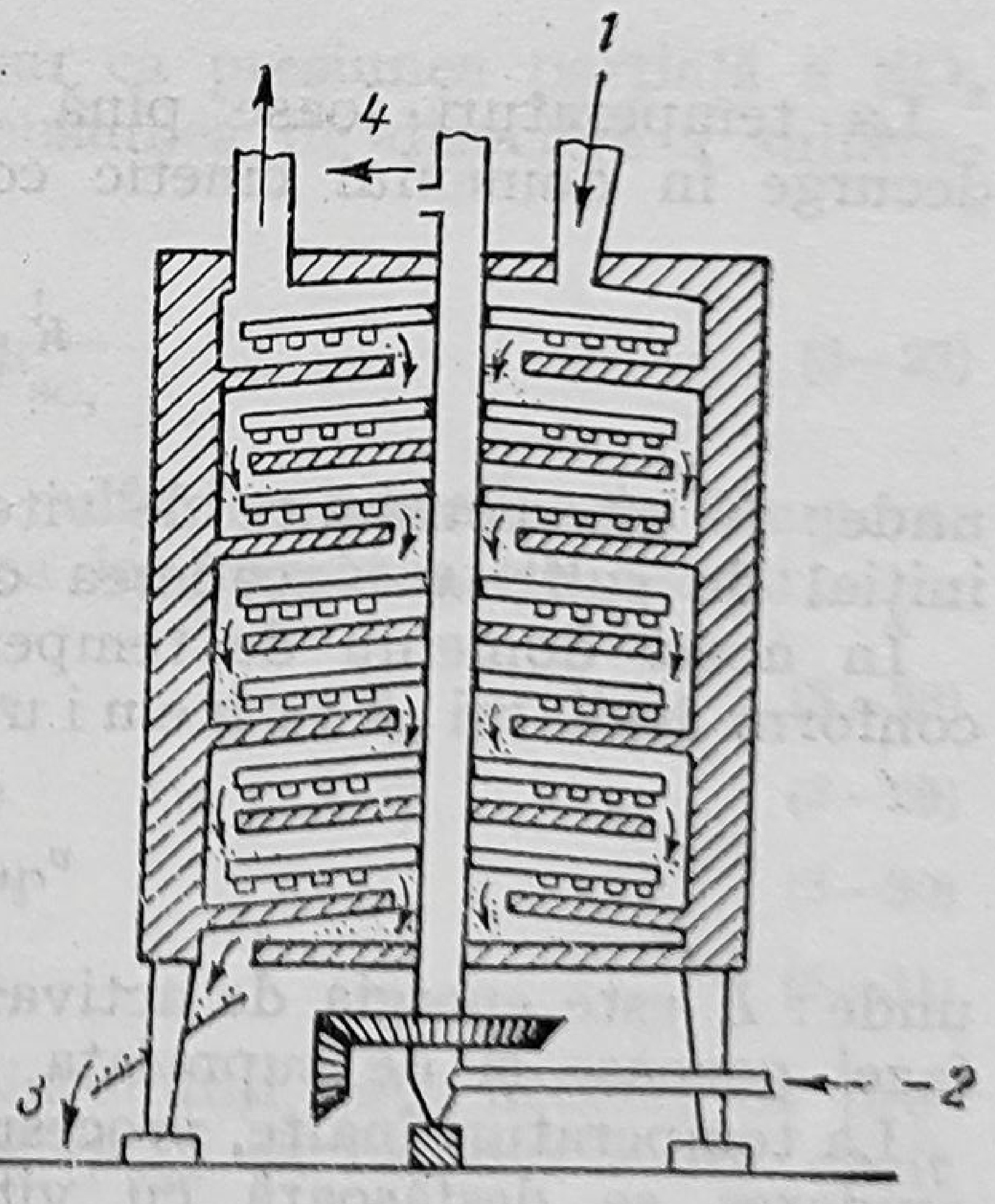


Fig. 3.23 Cuptor de prăjire vertical cu mai multe vetre:
1 — minereu; 2 — aer; 3 — concentrat prăjit; 4 — degajare de SO_2.

Tabela 3–11

Temperaturile de aprindere ale unor sulfuri metalice în aer în °C, în funcție de granulație

Granulație, mm	*Calcopirită,* $CuFeS_2$	*Pirită* FeS_2	*Pirotină* $Fe_{1-x}S$	*Blendă* ZnS	*Galenă* PbS
0,0 –0,05	280	290	330	554	505
0,05 –0,075	335	345	419	605	697
0,075–0,10	357	405	444	623	710
0,10 –0,15	364	422	460	637	720
0,15 –0,20	375	423	465	644	730
0,20 –0,30	380	424	471	646	730
0,30 –0,50	385	426	475	646	735
0,50 –1,0	395	426	480	646	740

unde E_a este energia de activare, dependentă de coeficientul de viteză (K) al reacției de oxidare conform relațiilor:

$$\frac{\mathrm{d}\log K}{\mathrm{d}T} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{respectiv} \quad \frac{\mathrm{d}\log K}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-E_a}{RT}. \qquad (3-17)$$

La temperaturi joase pînă la aprindere, oxidarea sulfurilor metalice decurge în domeniul cinetic conform reacției catalitice:

$$K = \frac{1}{at}\ln\frac{ax}{a-x}, \qquad (3-18)$$

unde: K este constanta de viteză a reacției; t — timpul; a — conținutul inițial de sulf; x — scăderea conținutului de sulf în timpul t.

În acest domeniu de temperatură, viteza procesului crește exponențial conform legii lui Arrhenius:

$$v_{cin} = A \cdot e^{-E/RT}, \qquad (3-19)$$

unde: E este energia de activare; A — funcția dependentă de compoziția fazei gazoase și de suprafața particulelor.

La temperaturi înalte, procesul de oxidare trecînd în domeniul de difuzie, oxidarea se desfășoară cu viteze mari după ecuația de ordinul I:

$$K = \frac{2{,}303}{t}\log\frac{a}{a-x}, \qquad (3-20)$$

iar viteza de difuzie (v_{dif}) este dată de relația:

$$v_{dif} = \delta S \cdot \frac{dC}{dx}, \tag{3-21}$$

unde: δ este coeficientul de difuzie; S — aria suprafeței cu concentrație joasă; dC/dx gradientul concentrației.

Chimia reacțiilor de oxidare a sulfurilor metalice se explică pe baza teoriilor oxidante și sulfatizante.

Teoria oxidantă, se referă la procesele de oxidare a sulfurilor metalice la temperaturi ridicate cuprinse între 800—900°C, cînd rezultă oxizi metalici și anhidridă sulfurică:

$$2\,MS + 3\,O_2 = 2\,MO + 2\,SO_2, \tag{3-22}$$

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3 \tag{3-23}$$

Constanta de echilibru a reacției 3—23 în funcție de presiunile parțiale ale gazelor din cuptor este dată de raportul:

$$K_p = \frac{p^2_{SO_3}}{p^2_{SO_2} \cdot p_{O_2}}, \tag{3-24}$$

de unde, presiunea parțială a SO_3 din cuptor (p_{SO_3}) este:

$$p_{SO_3} = p_{SO_2} \sqrt{K_p \cdot p_{O_2}}. \tag{3-25}$$

În condiții favorabile, oxizii metalici pot reacționa cu anhidrida sulfurică dînd sulfații metalici corespunzători:

$$MO + SO_3 \rightleftharpoons MSO_4; \quad K_p = 1/p_{SO_3}. \tag{3-26}$$

Pentru a împiedica acest proces, este necesar ca presiunea parțială a SO_3 din gazele de cuptor să fie mai mică decît tensiunea de disociere a sulfatului (P_{SO_3}):

$$p_{SO_2} \cdot \sqrt{K_p \cdot p_{O_2}} < \frac{1}{P_{SO_3}}. \tag{3-27}$$

Teoria sulfatizantă, are în vedere oxidarea sulfurilor metalice la temperaturi mai joase (450—480°C) cînd pot avea loc următoarele reacții:

$$MS + 2O_2 = MSO_4 \tag{3-28}$$

$$MSO_4 \rightleftharpoons MO + SO_3 \tag{3-29}$$

$$2\,SO_3 \rightleftharpoons 2\,SO_2 + O_2 \tag{3-30}$$

$$MO + SO_3 \rightleftharpoons MSO_4 \tag{3-31}$$

Spre a favoriza transformarea sulfurilor în sulfați, este necesar ca presiunea parțială a SO_3 în gazele de cuptor (p_{SO_3}) să fie mai mare decît tensiunea de disociere a sulfatului (P_{SO_3}):

$$p_{SO_2} \cdot \sqrt{K_p \cdot p_{O_2}} > \frac{1}{P_{SO_3}}. \tag{3-32}$$

Prăjirea sulfatizantă este importantă, deoarece după transformarea sulfurilor metalice în sulfaţi, permite în continuare extragerea metalelor prin procedee hidrometalurgice. În acest scop, sulfaţii se solubilizează cu apă iar din soluţiile obţinute, metalele utile se depun electrolitic sau prin cementare.

Prăjirea clorurantă. Concentratele de sulfuri metalice pot fi transformate în cloruri, dacă se prăjesc în amestec cu NaCl la circa 900 °C, pe baza următoarelor reacţii:

$$MS + 2\ O_2 \rightarrow MSO_4 \qquad (3-33)$$

$$MSO_4 + 2\ NaCl = MCl_2 + Na_2SO_4 \qquad (3-34)$$

Clorurile metalice se extrag cu apă acidulată cu HCl şi apoi se supun electrolizei sau cementării.

3.6.2.3. DISOCIEREA TERMICĂ

Condiţiile de temperatură la care se desfăşoară procesele metalurgice, favorizează printre altele şi fenomenele de disociere termică a carbonaţilor din minereuri şi fondanţi, precum şi a oxizilor şi sulfurilor metalice.

Disocierea carbonaţilor în cazul metalelor divalente are loc conform reacţiei:

$$MCO_{3(s)} \rightleftharpoons MO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad (3-35)$$

a cărei constantă de echilibru K_p se poate scrie:

$$K_p = \frac{a_{MO} \cdot P_{CO_2}}{a_{MCO_3}}. \qquad (3-36)$$

Fiind endoterme ($\Delta H > 0$), reacţiile de disociere respectă ecuaţia lui Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \qquad (3-37)$$

În tabela 3—12 sînt trecute reacţiile de disociere, efectele termice şi temperatura începerii disocierii la cei mai frecvenţi carbonaţi.

Tabela 3—12

Reacţii de disociere a unor carbonaţi

Reacţia de disociere	ΔH *în* kcal/mol	*Temperatura începerii disocierii*, °C
$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$	42,520	537
$MgCO_3 \rightleftharpoons MgO + CO_2$	−26,470	647
$CaMg(CO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + MgO + CO_2$	23,310	741
$3\ FeCO_3 \rightleftharpoons 3\ FeO + 3\ CO_2$ $3\ FeO + CO_2 \rightleftharpoons Fe_3O_4 + CO$	74,610 −5,350	400
$3\ FeCO_3 \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 2\ CO_2 + CO$	69,260	

În cazul insolubilității oxidului în carbonat ori a formării de soluții solide saturate, activitățile (a_{MO} și a_{MCO_3}) fiind egale cu 1, constanta de echilibru a reacției este egală cu tensiunea de disociere și depinde numai de temperatură în sensul că ele cresc cu creșterea temperaturii:

$$K_p = P_{CO_2} = \mathrm{f}(T). \tag{3—38}$$

Cunoscînd valoarea entalpiei libere standard ΔG_T^0 se poate determina valoarea tensiunii de disociere a carbonaților la diferite temperaturi, pe baza relației:

$$\log P_{CO_2} = -\frac{\Delta G_T^0}{4{,}575\ T}. \tag{3—39}$$

Disocierea oxizilor metalici. Oxizii metalelor divalente disociază conform reacției:

$$2\ MO \rightleftharpoons 2M + O_2 \tag{3—40}$$

constanta de disociere fiind:

$$K_p = \frac{a_M^2 \cdot P_{O_2}}{a_{MO}^2}. \tag{3—41}$$

Dacă oxidul nu este solubil în metal, activitățile vor fi egale cu 1 și constanta de disociere va fi egală cu tensiunea de disociere, ambele variind cu temperatura:

$$K_p = P_{O_2} = \mathrm{f}(T). \tag{3—42}$$

Valoarea tensiunii de disociere este dată de relația:

$$\log P_{O_2} = -\frac{\Delta H_T^0}{4{,}576\ T} + \frac{\Delta S_T^0}{4{,}576}, \tag{3—43}$$

și depinde de gradul de dispersie al oxidului și metalului. Tensiunea de disociere P_{O_2} este cu atît mai mare cu cît dispersia oxidului este mai mare și invers, scade dacă dispersia metalului crește.

În funcție de presiunea oxigenului din atmosferă (p_{O_2}), tensiunea de disociere (P_{O_2}) și temperatură, pot fi prezente următoarele situații:

- oxidul disociază puternic la temperaturi ridicate $p_{O_2} \geqslant P_{O_2}$;
- la orice temperatură, oxidarea nu are loc dacă $p_{O_2} < P_{O_2}$;
- la temperatura dată, oxidarea metalului este posibilă dacă $p_{O_2} > P_{O_2}$.

În adevăr, oxizii metalelor ușor oxidabile (Ca, Mg, Al, Mn, Cr ...) sînt foarte stabili deoarece tensiunile de disociere au valori mici chiar la temperaturi înalte, spre deosebire de oxizii puțin stabili ai metalelor greu oxidabile (Cu, Pb, Ni, etc.) cu tensiuni înalte de disociere. Oxidarea celor din urmă se produce numai la temperaturi joase sau cînd p_{O_2} este foarte mare. În tabela 3—13, se clasifică principalii oxizi pe baza stabilității termice și se dau valorile ΔH și ΔG corespunzătoare reacțiilor de disociere.

Tabela 3–13

Exemple de oxizi de diferite stabilități termice și valorile entalpiei și entalpiei libere ale reacțiilor de disociere

Oxidul	ΔH^0_{298}, kcal/mol O_2	ΔG^0_{298}, kcal/mol O_2	*Oxidul*	ΔH^0_{298}, kcal/mol O_2	ΔG^0_{298}, kcal/mol O_2
	Oxizi foarte stabili			*Oxizi puțin stabili*	
CaO	301,8	286,5	FeO	127,6	117,5
MgO	287,6	272,2	CdO	124,4	110,2
Al_2O_3	266,4	258,20	NiO	114,6	101,24
ZrO_2	261,5	247,75	CoO	114,0	103,2
TiO_2	247,8	232,80	PbO	104,0	90,1
	Oxizi stabili			*Oxizi foarte puțin stabili*	
Na_2O	198,8	179,80	PdO	45,80	23,60
Cr_2O_3	181,8	168,80	HgO	43,44	27,98
ZnO	166,5	142,20	IrO_2	40,0	28,0
WO_2	137,0	124,6	Ag_2O	14,4	5,0
MoO_2	132,5	121,5	Au_2O_3	−0,6	12,4

Disocierea sulfurilor metalice. Sulfurile superioare disociază termic cu formarea de sulfuri inferioare mai stabile și eliberare de sulf. De exemplu:

$$2\ FeS_2 \rightleftharpoons 2\ FeS + S_2;\quad K_p = \frac{a^2_{FeS} \cdot P_{S_2}}{a^2_{FeS_2}}, \tag{3–44}$$

$$4\ CuS \rightleftharpoons 2\ Cu_2S + S_2;\quad K_p = \frac{a^2_{Cu_2S} \cdot P_{S_2}}{a^4_{CuS}}. \tag{3–45}$$

În condiții favorabile, disocierea poate avea loc conform reacțiilor:

$$2\ FeS \rightleftharpoons 2\ Fe + S_2;\quad K_p = \frac{a^2_{Fe} \cdot P_{S_2}}{a^2_{FeS}}, \tag{3–46}$$

$$2\ Cu_2S \rightleftharpoons 4\ Cu + S_2;\quad K_p = \frac{a^4_{Cu} \cdot P_{S_2}}{a^2_{Cu_2S}}. \tag{3–47}$$

În cazul insolubilității metalelor și sulfurilor metalice, activitățile sînt egale cu 1 și:

$$K_p = P_{S_2} = f(T). \tag{3–48}$$

Tensiunea de disociere (P_{S_2}) a sulfurilor la o temperatură dată, se poate calcula cu ajutorul relației:

$$\Delta G^0_T = - RT \ln \frac{1}{P_{S_2}} . \qquad (3-49)$$

Numeroase sulfuri cum sînt CuS, FeS_2, NiS, Bi_2S_3, Sb_2S_3 și altele, disociază ușor la temperaturi relativ joase, deoarece presiunea vaporilor de sulf rezultați este mare, ajungînd la o atmosferă. În opoziție cu acestea, FeS și Cu_2S cu tensiuni de disociere foarte mici sînt stabile chiar la temperaturi înalte. În general, metalele cu afinitate mare pentru sulf formează sulfuri cu tensiuni de disociere mici.

3.6.2.4. AGLOMERAREA MINEREURILOR

Spre a putea fi supuse proceselor pirometalurgice de reducere, concentratele pulverulente de minerale *se aglomerează prin sinterizare* sub forma unor bulgări de dimensiuni mai mari sau mai mici.

Structura mineralogică a aglomeratului depinde de compoziția amestecului de aglomerare și regimul de sinterizare, aglomeratul trebuind să fie suficient de rezistent, ușor reductibil. În general se consideră că aglomerarea este rezultatul a trei grupe de procese fizico-chimice:

— *procese corespunzătoare creșterii temperaturii pînă la apariția fazei lichide*, deci între faza gazoasă și fazele solide. Printre acestea se numără procesele de ardere a combustibilului, eliminarea umidității, disocierea carbonaților, disocierea și oxidarea sulfurilor, descompunerea hidraților și interacțiunea între componenții amestecului de aglomerare;

— *procese în care un loc important îl ocupă înmuierea materialelor*, formarea fazei lichide și interacțiunea dintre faza gazoasă, lichidă și fazele solide;

— *procese ce au loc după terminarea arderii combustibilului* în zona de sinterizare, cînd în timpul răcirii se formează un aglomerat cu o anumită structură mineralogică.

Aglomerarea se realizează cu ajutorul unor cuptoare cu masă rotativă sau cu bandă (fig. 3—24) iar materialul supus aglomerării este umectat și amestecat cu var, praf de cocs și cărbuni.

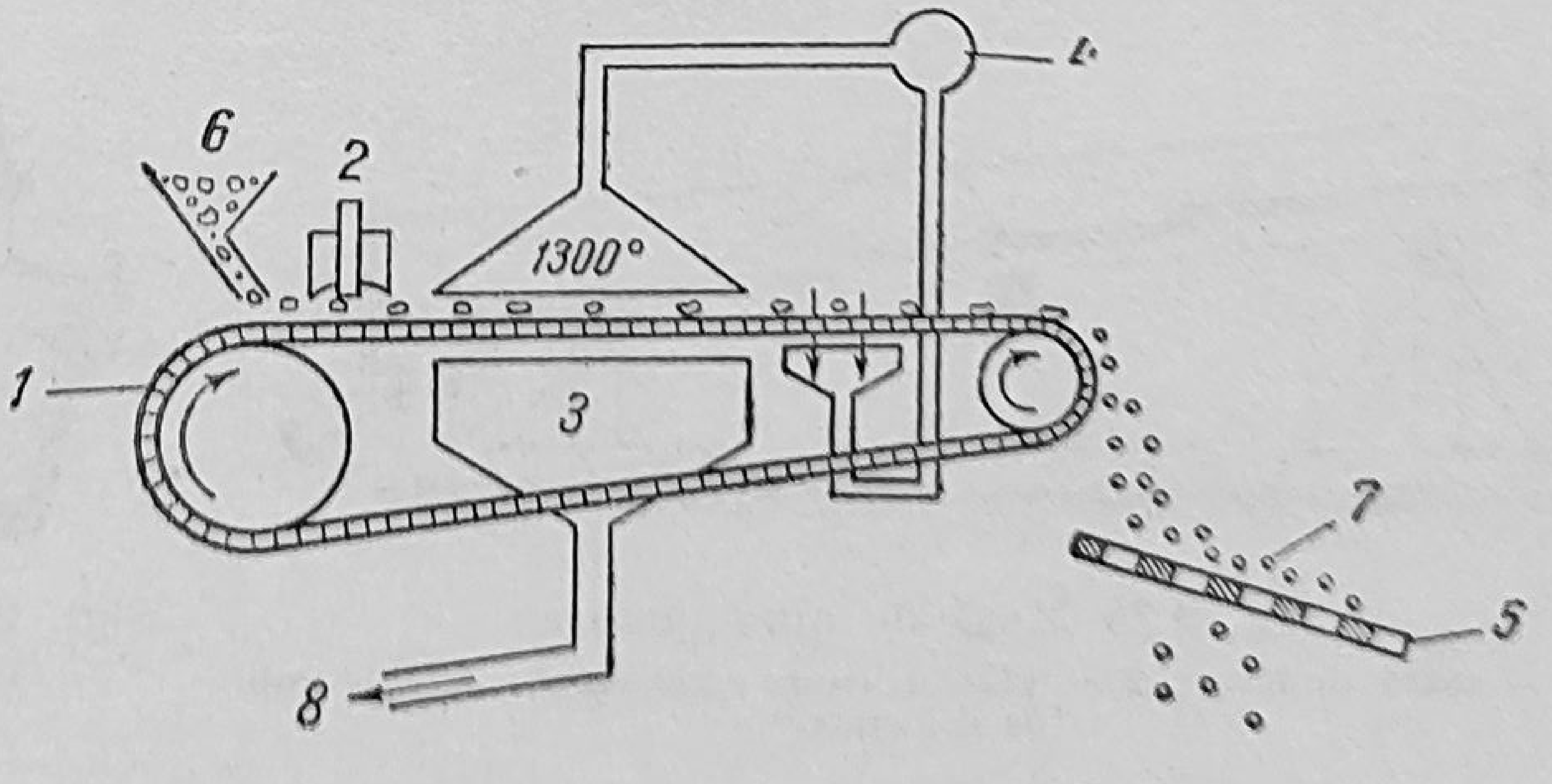


Fig. 3.24 Instalație de aglomerare Dwight-Lloyd:
1 — bandă transportoare; 2 — arzător cu păcură; 3 — cutie de absorbție; 4 — ventilator; 5 — ciur; 6 — alimentare; 7 — oxizi aglomerați; 8 — gaze cu SO_2.

3.6.3. OPERAȚIUNI DE PREPARARE PE CALE CHIMICĂ

În prezent există o mare preocupare, de înlocuire totală sau parțială a vechilor procedee pirometalurgice cu *procedee chimice* pe cale umedă. Între acestea un loc important îl ocupă *procedeele* de *amalgamare* și cele *hidrometalurgice*.

3.6.3.1. AMALGAMAREA

La baza procedeului stă proprietatea mercurului de a forma aliaje *(amalgame)* cu ușurință chiar prin simplu contact la rece, cu unele metale cum sînt: Ag, Au, Cu etc. Procedeul este utilizat pe scară industrială la extragerea Ag și Au nativ din minereuri și se execută în *șteampuri* sau pe mese speciale din lemn acoperit cu tablă de cupru amalgamat (fig. 3—25). După un timp determinat, amalgamul se spală cu apă, iar mercurul se elimină prin distilare la 360—400°C în retorte de fontă (fig. 3—26). La noi în țară se găsesc astfel de instalații la Gura-Barza (Brad).

3.6.3.2. PROCEDEE HIDROMETALURGICE

Extracția hidrometalurgică se utilizează mai ales în cazul minereurilor sărace în metal util. Printre procedeele cu aplicație industrială se află: *cianurarea, dizolvarea cu agenți chimici, extracția cu solvenți organici, cromatografia cu schimbători de ioni,* etc.

Cianurarea, se utilizează la extragerea Au și Ag nativ, foarte dispersate în minereuri. În acest scop, minereurile fin măcinate, se tratează cu soluții de cianuri alcaline 0,1% în prezența oxigenului din aer timp de 24 de ore:

$$2\,Au + 4\,NaCN + 1/2\,O_2 + H_2O = 2\,Na[Au(CN)_2] + 2NaOH \qquad (3-50)$$

Leșiile bogate în aur și argint se pompează într-o serie de saci conținînd pulbere de Zn sau Al, cînd pe baza reacției:

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au \qquad (3-51)$$

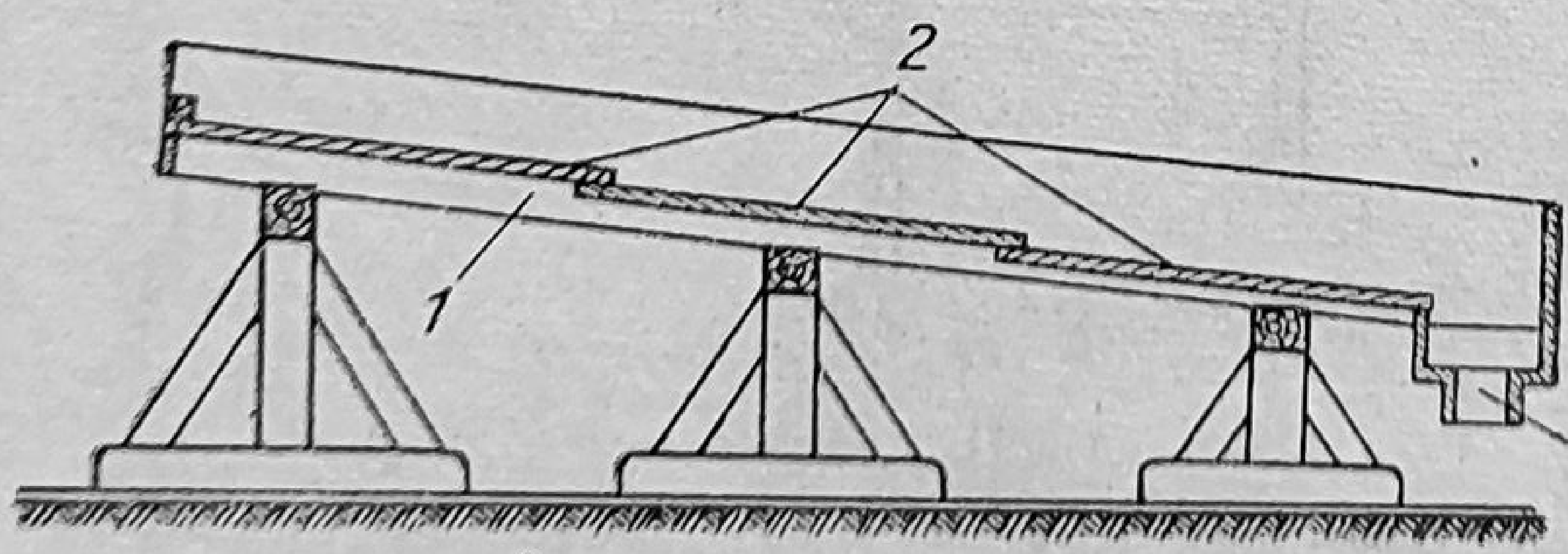


Fig. 3.25 Masă de amalgamare:
1 — masă de lemn; 2 — plăci de cupru amalgamat; 3 — jgheab de colectare.

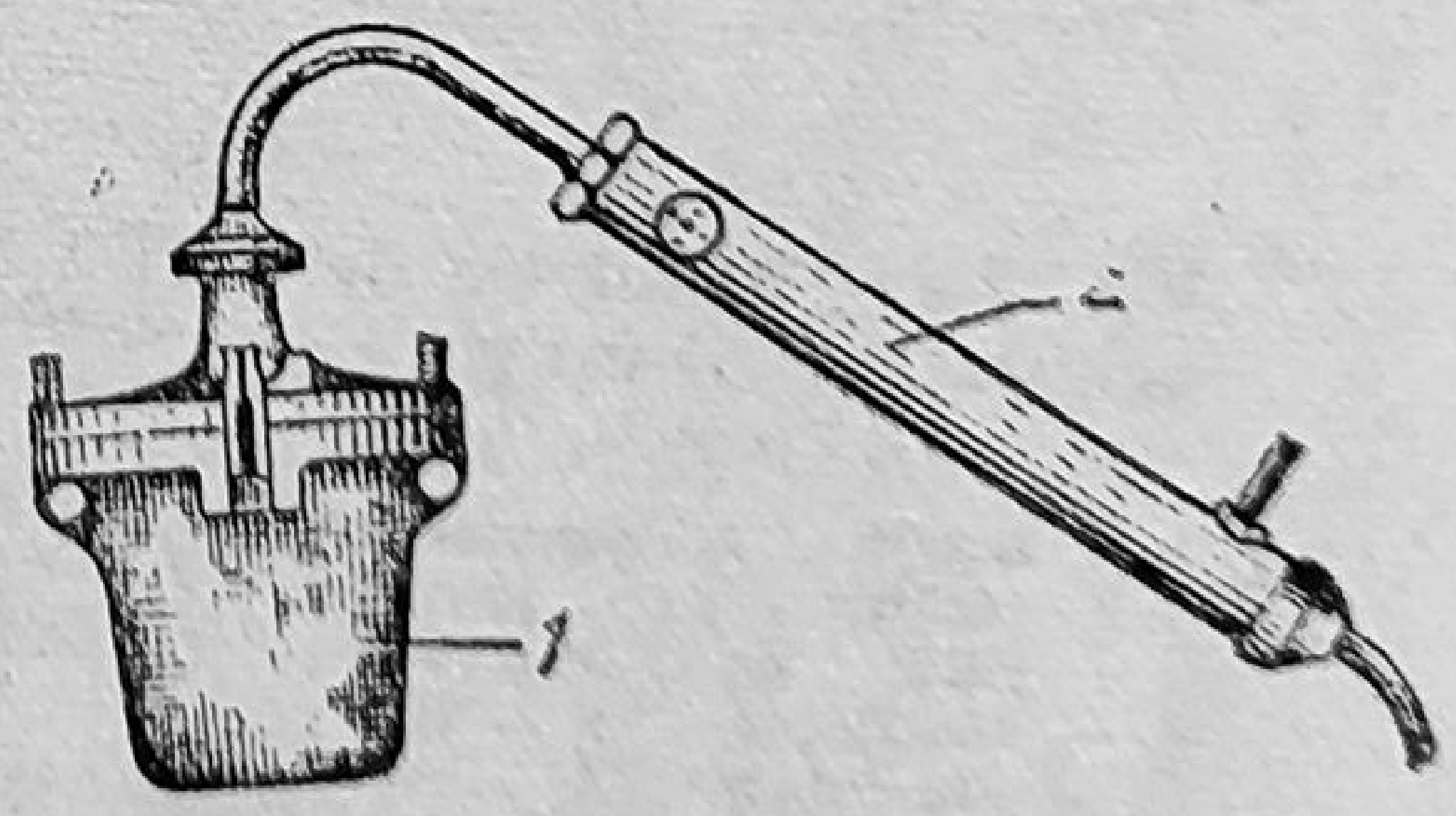


Fig. 3.26 Instalație de distilare a mercurului din amalgam:
1 — retortă; 2 — refrigerent.

se extrage Au și Ag. Conținutul de metale nobile se spală, se introduce în creuzete de grafit și se topește turnîndu-se în lingouri. Astfel de instalații de cianurare se întîlnesc la Săsar (Baia-Mare) și pe Valea Arieșului.

Dizolvarea cu agenți chimici are numeroase aplicații la obținerea unor elemente rare și treptat s-a extins și la metalele neferoase. Procedeul constă în solubilizarea unor minerale cum sînt oxizii, carbonații, sulfurile, fosfații și altele cu agenți chimici corespunzători (acizi minerali, hidroxizi alcalini, $Fe_2(SO_4)_3$, etc), după care metalele utile se extrag prin precipitare (cementare), depunere electrolitică, etc. De exemplu:

— oxizii și carbonații de cupru se dizolvă în H_2SO_4 diluat:

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O \tag{3—52}$$

$$CuCO_3 + H_2SO_4 = CuSO_4 + CO_2 + H_2O \tag{3—53}$$

— sulfurile de cupru, insolubile în H_2SO_4 se solubilizează în sulfat feric:

$$Cu_2S + 2\ Fe_2(SO_4)_3 = 2\ CuSO_4 + 4FeSO_4 + S \tag{3—54}$$

— minereurile de uraniu cu conținut scăzut de carbonați trec în săruri de uranil prin tratare cu H_2SO_4 timp de 5—15 zile în prezență de oxidanți (HNO_3, MnO_2 ...):

$$2\ U_3O_8 + 6\ H_2SO_4 + O_2 \rightleftharpoons 6\ UO_2SO_4 + 6H_2O \tag{3—55}$$

Ulterior soluțiile de uranil se tratează cu NH_4OH, NaOH sau H_2O_2:

$$2UO_2^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons U_2O_7^{2-} + H_2O + 2\ H^+ \tag{3—56}$$

$$UO_2^{2+} + H_2O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons UO_4 \cdot 2H_2O + 2\ H^+ \tag{3—57}$$

— minereurile de uraniu ce conțin carbonați sau alte minerale consumatoare de acizi, se dezagregă cu un amestec de carbonat și hidrogenocarbonat de sodiu în autoclave, la temperaturi de 80—90°C în prezență de oxidanți ($KMnO_4$, aer la presiuni ridicate ...):

$$UO_2 + 3CO_3^{2-} + H_2O + 1/2O_2 \rightleftharpoons [UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 2OH^- \tag{3—58}$$

După dezagregare, produsul obținut se tratează cu apă, se filtrează iar uraniul se precipită sub formă de diuranat, la $pH = 11$ cu NaOH:

$$2[UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 6OH^- \rightleftharpoons U_2O_7^{2-} + 6\ CO_3^{2-} + 3\ H_2O \tag{3—59}$$

În prezent procedeele hidrometalurgice s-au ameliorat considerabil prin introducerea schimbărilor de ioni și a extracției cu solvenți organici nemiscibili cu apa.

4

METODE DE OBȚINERE A METALELOR

4.1. GENERALITĂȚI

În prezent se cunosc o mare varietate de metode de obținere a metalelor, opțiunea pentru o anumită metodă făcîndu-se în funcție de natura minereului şi de proprietăţile fizico-chimice ale metalului. În linii foarte mari, ele se pot clasifica în: *metode de reducere pe cale uscată,* cu C, CO, carburi, H_2, hidruri, metale sau *pe cale umedă* cu metale, agenţi reducători; *metode de disociere termică* și *metode electrolitice în topituri sau în soluții apoase.*

4.2. METODE DE REDUCERE

Dislocuirea metalelor din combinaţiile lor se poate realiza printr-un număr mare de reacţii oxido-reducătoare, atît pe cale uscată cît și pe cale umedă. În cele ce urmează se vor descrie principalele metode cu implicații industriale și o parte din cele de laborator.

4.2.1. METODE DE REDUCERE PE CALE USCATĂ

Cele mai numeroase și totodată cele mai utilizate sînt *metodele de reducere pe cale uscată* cu substanțe avînd afinitate chimică față de oxigen, mai mare decît a metalului ce urmează a fi extras. După natura reducătorului ele pot fi grupate în: metode de reducere cu C, CO sau carburi, metode de reducere cu H_2 sau hidruri și metode de reducere cu metale (metalotermie).

Principial, în cadrul acestor metode reducătorii se combină cu oxigenul din oxizii metalici, pe care îi transformă în oxizi inferiori sau îi reduc la metalul respectiv. În paralel cu acest proces, are loc oxidarea reducătorului, completă sau pînă la oxidul său inferior, cele două reacții opuse, de reducere și oxidare, constituind un proces unitar inseparabil. Considerînd reacția generală de reducere a oxizilor de metale divalente cu un reducător divalent (R) putem scrie:

$$2\ MO + 2R \rightleftharpoons 2\ M + 2\ RO \qquad (4-1)$$

Ținînd cont și de procesul de disociere a oxidului metalic MO și a oxidului de reducător RO la temperatura dată:

$$2MO \rightleftharpoons 2M + O_2 \qquad (4-2)$$

$$2RO \rightleftharpoons 2R + O_2 \qquad (4-3)$$

valoarea efectului termic al reacției (4—1) se obține din diferența efectelor termice ale reacțiilor (4—2) și (4—3):

$$\Delta H_{(4-1)} = \Delta H_{(4-2)} - \Delta H_{(4-3)}. \qquad (4-4)$$

În mod asemănător entalpia liberă a reacției (4—1) este:

$$\Delta G_{(4-1)} = \Delta G_{(4-2)} - \Delta G_{(4-3)}, \qquad (4-5)$$

iar logaritmul constantei de echilibru:

$$\lg K_{(4-1)} = \lg K_{(4-2)} - \lg K_{(4-3)}, \qquad (4-6)$$

sau

$$\lg K_{(4-1)} = \lg (P_{O_2})_{MO} - \lg (P_{O_2})_{RO}, \qquad (4-7)$$

de unde se poate calcula valoarea constantei de echilibru:

$$K_{(4-1)} = \frac{K_{(4-2)}}{K_{(4-3)}} = \frac{(P_{O_2})_{MO}}{(P_{O_2})_{RO}}. \qquad (4-8)$$

Desfășurarea reacției (4—1) de la stînga la dreapta cu separarea metalului, este posibilă numai dacă oxidul metalic are o tensiune de disociere mai mare decît a oxidului reducătorului:

$$(P_{O_2})_{RO} > (P_{O_2})_{MO}. \qquad (4-9)$$

4.2.1.1. REDUCEREA DIRECTĂ ȘI INDIRECTĂ CU CARBON ȘI MONOXID DE CARBON

Procedeele de *reducere cu carbon și monoxid de carbon* sînt cele mai vechi și totodată cele mai simple procedee metalurgice de obținere a metalelor. Ele se bazează pe afinitatea chimică mare a reducătorului față de oxigen și au loc cu oxigenul acelor oxizi a căror variație a entalpiei libere de formare, depășește pe cea corespunzătoare obținerii CO sau CO_2, fiind posibile următoarele reacții de reducere:

$$2MO + 2\,C = 2M + 2CO \ \text{(reacție directă)} \qquad (4-10)$$

$$2MO + C = 2\,M + CO_2 \qquad (4-11)$$

$$2MO + 2CO = 2M + 2\,CO_2 \ \text{(recție indirectă)} \qquad (4-12)$$

însoțite de disocierea monoxidului de carbon:

$$2CO \rightleftharpoons CO_2 + C \qquad (4-13)$$

Reacțiile de reducere directă sînt de obicei endoterme, efectuîndu-se cu un consum important de energie, fapt ce constituie principalul lor dezavantaj tehnologic. Conform legii lui Hess, efectul termic al lor este dat de diferența:

$$\Delta H^\circ_{(4-10)} = \Delta H^\circ_{(4-12)} - 2\Delta H^\circ_{(4-13)} = \Delta H^\circ_{(4-12)} + 82{,}16 \text{ kcal/mol} \qquad (4-14)$$

Reacțiile de reducere indirectă se compun din reacțiile de disociere a oxidului metalic (4—2) și cele de terminare a procesului de ardere (4—15):

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \qquad (4-15)$$

Efectul termic va fi egal cu suma efectelor termice:

$$\Delta H_{(4-12)} = \Delta H_{(4-2)} - \Delta H_{(4-15)}, \qquad (4-16)$$

respectiv cu suma algebrică a căldurilor de formare (Q) a celor trei oxizi participanți la reacție:

$$\Delta H_{(4-12)} = 2Q_{MO} + 2Q_{CO} - 2Q_{CO_2} \qquad (4-17)$$

Deoarece $2Q_{CO} - 2Q_{CO_2} = -$ 135,396 kcal/mol O_2 rezultă următoarele:

— oxizii metalici, avînd căldura de formare mai mare decît 135,396 kcal/mol O_2, se reduc pe cale indirectă în urma unor reacții endoterme (de exemplu SnO_2);

— invers, oxizii a căror căldură de formare este mai mică decît 135,396 kcal/mol O_2 se reduc pe cale indirectă, pe baza unor reacții exoterme (oxizii de Cu, Ni, Pb, Fe, ...).

Constanta de echilibru a reacției de reducere indirectă este dată de relația:

$$K_p = \frac{p^2_{CO_2} \cdot a^2_M}{p^2_{CO} \cdot a^2_{MO}}. \qquad (4-18)$$

În cazul egalității activităților, metalul și oxidul aflîndu-se ca substanțe pure sau sub formă de soluții saturate, relația (4—18) devine:

$$K_p = \frac{p^2_{CO_2}}{p^2_{CO}}. \qquad (4-19)$$

Toate topiturile reducătoare se efctuează în prezență de **fondanți,** *substanțe ce au rolul de a forma cu sterilul soluții solide și numeroase combinații chimice, denumite* **zguri.** Din cauza diferenței mari de densitate și a insolubilității reciproce, zgura topită, constituie o fază lichidă distinctă, nemiscibilă cu metalul topit.

Zgura, deși în multe cazuri se aruncă la halde fiind un deșeu de fabricație, are un rol tehnologic de mare importanță, influențînd desfășurarea tuturor proceselor fizico-chimice. În primul rînd, ea favorizează îndepărta-

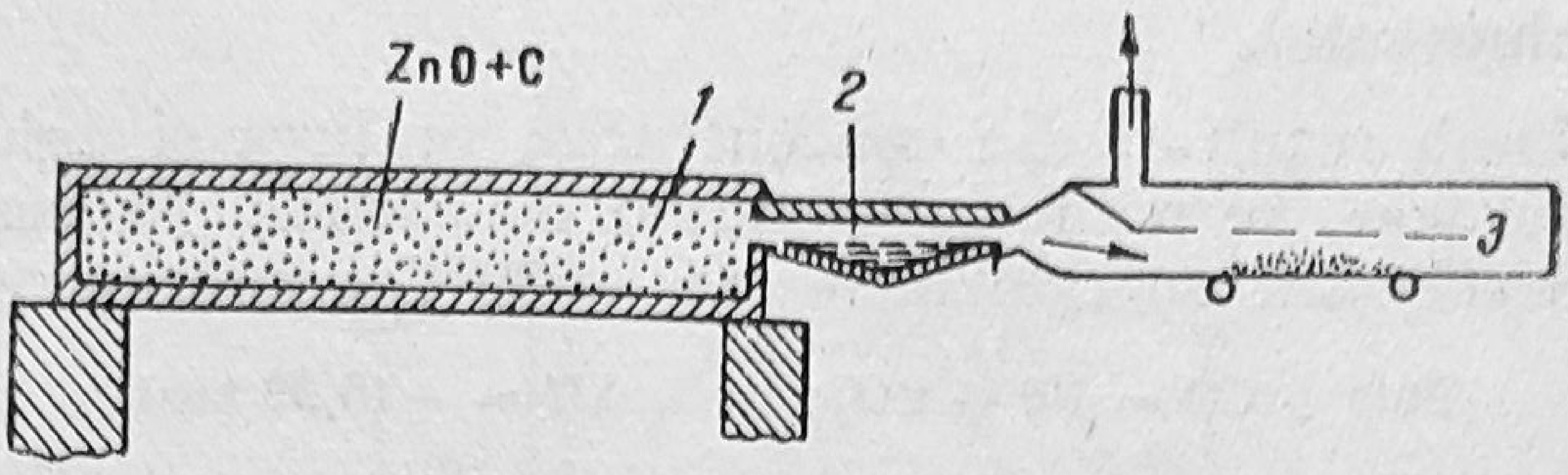


Fig. 4.1 Retortă pentru elaborarea zincului metalic:
1 — retortă propriu-zisă; *2* — cameră de condensare; *3* — alonje.

rea şi captarea elementelor dăunătoare calităţii metalului (S, P, As, etc.) şi împiedică pătrunderea gazelor (H_2, N_2) în baia metalică. Totodată este necesar ca zgura să nu se amestece cu metalul topit şi să nu înglobeze mecanic picături metalice. Alegerea fondanţilor se face în funcţie de caracterul acid sau bazic al sterilului. Astfel, în cazul sterilelor acide se utilizează fondanţi bazici cum sînt: piatră de var, oxid de fier şi altele. Invers, în cazul sterilelor bazice se folosesc fondanţi acizi: nisip cuarţos, silicaţi acizi iar în cazuri speciale borax.

Obţinerea zincului

Aglomeratul de ZnO şi cărbune se introduce în retorte (fig. 4—1) ce se încălzesc la 1100°—1300°C, reducerea ZnO avînd loc aproape exclusiv pe baza reacţiei indirecte, sub acţiunea CO. Reducerea directă cu carbon, este posibilă în condiţii optime numai la temperaturi mai înalte decît ale stărilor de echilibru:

$$ZnO + C = Zn + CO; \qquad \Delta H = 57 \text{ kcal} \qquad (4-20)$$

$$ZnO + CO = Zn + CO_2; \qquad \Delta H = 16{,}7 \text{ kcal} \qquad (4-21)$$

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO \qquad \Delta H = 37{,}7 \text{ kcal} \qquad (4-22)$$

În aceste condiţii are loc simultan reducerea şi distilarea zincului, astfel că în retorte rămîne numai ganga nevolatilă. Vaporii de zinc se condensează într-un condensator sub formă de zinc topit, iar o mică parte sînt antrenaţi de monoxidul de carbon şi reţinuţi în camera de prăfuire prin care circulă gazele înainte de-a ajunge la coş, sub formă de praf de zinc brut cu 97—98% Zn. Industrial un astfel de cuptor conţine pînă la 500 de retorte.

Capacitatea reducătoare a monoxidului de carbon asupra ZnO se manifestă începînd de la 200°C, creşte cu temperatura pînă la 1 000°C şi apoi scade. Acţiunea reducătoare a carbonului începe la 400°C, valoarea optimă a temperaturii de reducere fiind 1 040°C şi presiuni mai mari de şapte atmosfere. La noi în ţară zincul metalic se obţine la Uzina chimico-metalurgică din Copşa-Mică în cuptoare Watter-Jackette în care zincul ce distilă se evacuează pe la partea superioară, iar plumbul din concentratele complexe se adună în creuzet.

Obținerea plumbului.

Oxizii de plumb rezultați din concentrarea, prăjirea și aglomerarea minereurilor sulfuroase, se reduc cu monoxid de carbon. Procesul începe la 160°C și se desfășoară energic între 500—600°C conform reacției:

$$PbO + CO = Pb + CO_2; \qquad \Delta H = -15{,}33 \text{ kcal} \tag{4—23}$$

Totodată, urme de PbS rămase netransformate, reacționează cu excesul de PbO:

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2 \tag{4—24}$$

Reducerea PbO se realizează în cuptoare speciale în interiorul cărora se află montată o cuvă, în prezență de SiO_2 și CaO necesare obținerii zgurii, și transformării produșilor secundari ($PbSO_4$, etc.):

$$PbSO_4 + SiO_2 = PbSiO_3 + SO_2 + 1/2O_2 \tag{4—25}$$

$$PbSiO_3 + CaO + CO = Pb + CaSiO_3 + CO_2 \tag{4—26}$$

Plumbul brut conține 92—99% Pb și mici cantități de Au, Ag, Cu, Sn, As, Sb, Zn, Bi, Fe, etc. Principalele instalații de obținere a plumbului din țara noastră se află la Uzinele metalurgice Firiza (Baia-Mare).

O serie de metale, printre care se numără Ca, Sr, Ba, Al, Ce, Mo, W, Mn, Ti, Zr, Fe, Co, Ni a căror oxizi sînt exotermici și necesită temperaturi înalte de reducere, în aceste condiții nu se pot obține în stare pură, din cauza tendinței de a forma carburi.

Obținerea fontei.

Un caz particular de reducere cu carbon îl constituie elaborarea fontelor, aliaje de fier-carbon cu conținut variabil de C, Si, Mn, P și S (tabela 4—1). Reducerea oxizilor de fier se realizează în furnalele înalte (fig. 4—2), cu ajutorul cocsului metalurgic în prezență de fondanți bazici

Tabela 4—1

Principalele tipuri de fonte

Denumirea	*Compoziția*	*Observații*
Fontă	1,7—3,8 C; 0,5—3 Si; 0,3—1 Mn 0,1—1 P; 0,1 S, rest Fe	Construcții mașini
Fontă albă (fontă dură)	2—4 C; 0,6—1,6 Si; 0,15—15 Mn; 0,01—0,25 S 0,1—0,9 P rest Fe	Cilindri de laminor
Fontă cenușie	~ 2—4 C; 1,2—5 Si; 0,5—1,3 Mn; 0,1—0,6 P; < 0,12 S; rest Fe	Construcții de mașini
Fontă maleabilă	0,2—3 C; 0,6—1,4 Si; 0,07—0,6 Mn; 0,06—0,12 P 0,03—0,5 S; 0,1—0,2 Cu; rest Fe	Diferite elemente de mașini
Fontă perlitică	2,4—3,5 C, 0,5—1,5 Si adaus de Ni și Ca, și Ca, rest Fe	Construcții de mașini (fontă specială)

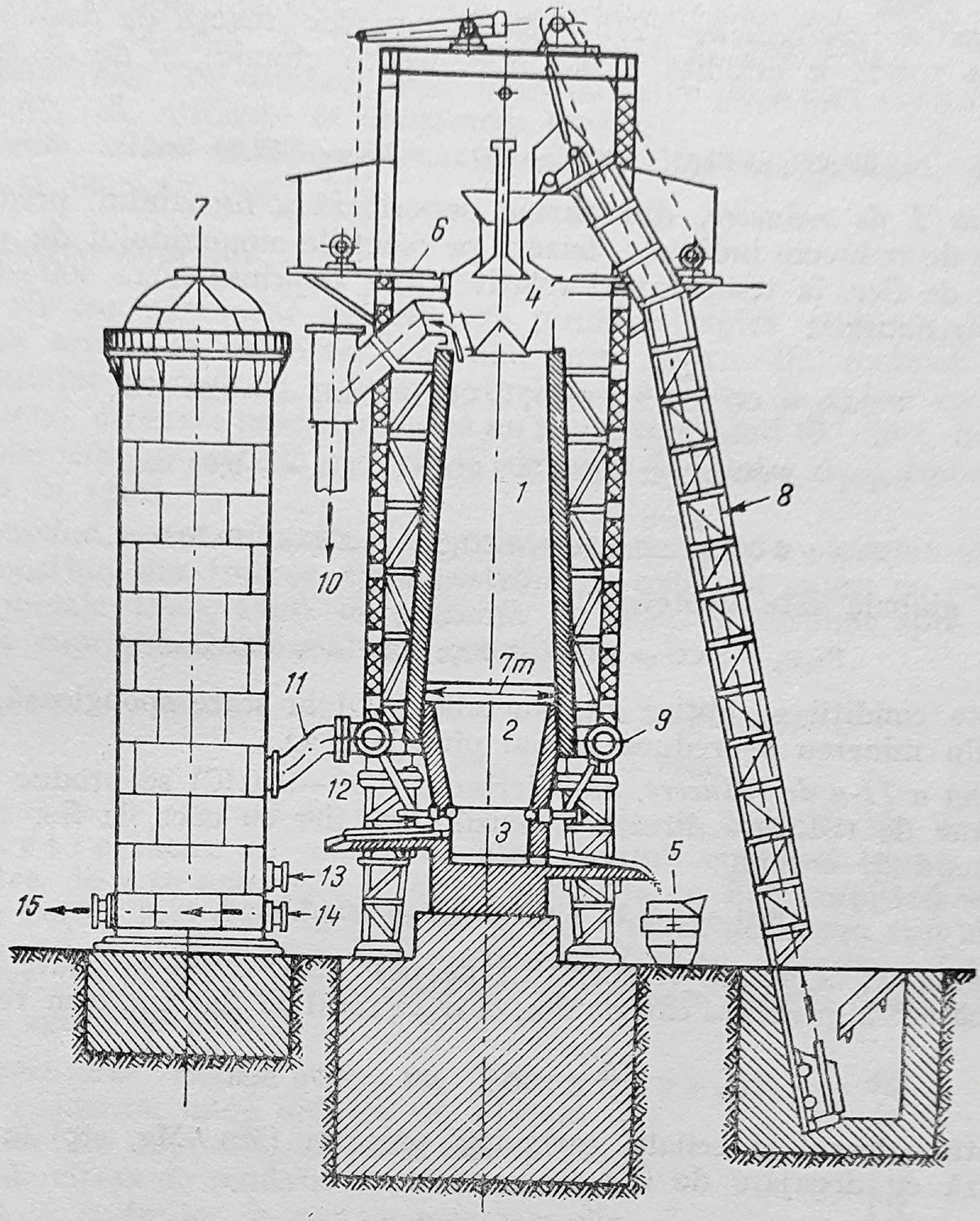


Fig. 4.2 Secţiune printr-un furnal înalt:

1 — cuvă; *2* — etalaj; *3* — creuzet; *4* — clopot; *5* — gură de fontă; *6* — platformă; *7* — cauper; *8* — ascensor; *9* — conductă inelară; *10* — gaz de furnal; *11* — aer cald; *12* — gură de zgură; *13* — aer; *14* — gaz; *15* — gaze arse.

($CaCO_3$, dolomit) sau acizi (nisip, granit) în funcţie de caracterul mineralelor de fier. În principiu, furnalele înalte sînt instalaţii formate din două trunchiuri de con unite prin baza lor, cu o capacitate ce poate ajunge la zeci de tone şi funcţionare neîntreruptă. Alimentarea cu minereuri de fier, cocs şi fondanţi se face pe la partea superioară în contracurent cu aerul introdus prin partea inferioară. În acest fel, încărcătura parcurge spaţii din ce în ce mai calde trecînd prin:

— zona de preîncălzire (275—400 °C); — zona I de reducere (400—650 °C);

— zona a II-a de reducere şi de calcinare a fondanţilor (650—950 °C);

— zona de carburare a fierului (950—1100 °C); — zona de topire a fontei şi de formare a zgurii (1100 °C) şi zona de ardere a cocsului (1 525—1 875 °C).

În zona de preîncălzire (275—400 °C), au loc reacții de deshidratare (pierderea totală a umidității și-a apei legată chimic), și de disociere a sideritei:

$$3FeCO_3 \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 2CO_2 + CO; \quad \Delta H = +57{,}80 \text{ kcal} \tag{4—27}$$

În zona I de reducere, din partea superioară a furnalului, predomină procesele de reducere indirecte, bazate pe reacțiile monoxidului de carbon cu oxizii de fier, la temperaturi relativ joase, cuprinse între 400—650 °C, conform reacțiilor:

$$3\,Fe_2O_3 + CO \overset{400\,°C}{\rightleftarrows} 2\,Fe_3O_4 + CO_2; \quad \Delta H = -8{,}80 \text{ kcal}, \tag{4—28}$$

$$2\,Fe_3O_4 + 2\,CO \overset{500\,°C}{\rightleftarrows} 6\,FeO + 2\,CO_2; \quad \Delta H = +9{,}90 \text{ kcal}, \tag{4—29}$$

$$6\,FeO + 6\,CO \overset{650\,°C}{\rightleftarrows} 6\,Fe + 6\,CO_2; \quad \Delta H = -19{,}50 \text{ kcal}. \tag{4—30}$$

Reacția globală este exotermă:

$$Fe_2O_3 + 3\,CO \rightleftharpoons 2\,Fe + 3\,CO_2; \quad \Delta H = -6{,}30 \text{ kcal}. \tag{4—31}$$

În aceste condiții se obține fier metalic solid în stare spongioasă, iar o parte din minereu se reduce numai pînă la FeO.

În zona a II-a de reducere, mai fierbinte (650—950 °C) se produc reacții endoterme de reducere directă a oxizilor de fier cu cocs, la fier metalic și monoxid de carbon:

$$FeO + C \rightleftharpoons Fe + CO; \quad \Delta H = +34{,}30 \text{ kcal}. \tag{4—32}$$

Menționăm că la aceste temperaturi de peste 900 °C nu se poate obține CO_2 deoarece în prezența carbonului, el trece total în CO conform reacției:

$$CO_2 + C \overset{900\,°C}{\rightleftarrows} 2CO; \quad \Delta H = 37{,}70 \text{ kcal} \tag{4—33}$$

Totodată calcarul și ceilalți carbonați prezenți (Mn, Mg, etc) la 900 °C disociază cu degajare de CO_2:

$$CaCO_3 \overset{900\,°C}{\rightleftarrows} CaO + CO_2; \quad \Delta H = +42{,}9 \text{ kcal} \tag{4—34}$$

În zona mijlocie a furnalului, la temperaturi cuprinse între 950—1100 °C, fierul poros absoarbe carbonul și se carburează, formînd un aliaj de fier-carbon (fonta brută), conținînd carbonul în cadrul unor compuși intermetalici cum ar fi *cementita* (Fe_3C), sau ca varietate cristalină, grafitul.

În zona temperaturilor cuprinse între 1 100—1 525 °C, fonta brută înglobînd și fierul spongios, se topește și se adună la baza furnalului, în creuzet. Tot în această zonă, fondanții reacționează cu sterilul și cu cenușa cocsului formînd un aluminosilicat ușor fuzibil, cu densitate mică, zgura ce se adună deasupra fontei. Periodic se evacuează zgura și apoi fonta din creuzet. La noi în țară, furnale de mare capacitate (700—1 700 m³) se găsesc instalate la Combinatele metalurgice de la Reșița, Hunedoara și Galați.

Fontele brute, după conținutul în carbon și forma de includere a carbonului, se pot clasifica în:

— *fonte cenușii* (de turnătorie) ce conțin carbonul sub formă de grafit lamelar și 1,24—5% Si, 0,5—1,3% Mn, ușor de prelucrat;

— *fonte albe* (de afinare), mai dure datorită prezenței cementitei și a 0,6—1,6% Si, utilizate la elaborarea oțelului;

— *fonte aliate* (silicioase, manganoase, silico-manganoase), conținînd siliciu și mangan peste 5%.

Obținerea cuprului

Un alt caz particular de reducere pirometalurgică, deosebit de important se referă la obținerea cuprului prin intermediul matelor. Practic, s-a renunțat de mult la reducerea directă a oxizilor de cupru cu ajutorul cărbunelui, deoarece procedeul oferă un metal conținînd 10—20% impurități și o pierdere apreciabilă de cupru, datorită tendinței de a trece nerecuperabil în zguri.

Cunoscînd marea afinitate a cuprului pentru sulf, s-a elaborat un procedeu constînd din topirea aglomeratelor de oxizi de cupru cu sulfuri ale altor metale (FeS, PbS) în prezență de nisip și cărbune spre a forma sulfura cuproasă Cu_2S conform reacțiilor:

$$2CuO + FeS + SiO_2 + C = Cu_2S + FeSiO_3 + CO. \qquad (4-35)$$

$$Cu_2O + FeS + SiO_2 = Cu_2S + FeSiO_3 \qquad (4-36)$$

Operațiile se execută în cuptoare verticale cu cuvă de tip Watter-Jackette răcite cu manta de apă. Sulfura cuproasă topită are proprietatea de-a se amesteca în orice proporție cu FeS rezultînd *mata* cuproasă $Cu_2S \cdot FeS$ conținînd 20—45% Cu. Pentru obținerea cuprului pur, matele se amestecă cu SiO_2 și se prelucrează într-un *convertizor* (fig. 4—3), la 1 000—1 200°C în care se suflă aer peste masa topită, deasupra rezultînd o zgură de silicați.

Convertizarea matelor este un proces de topire oxidantă, unde ordinea de oxidare a sulfurilor din topitura de mată este dependentă de viteza de oxidare și de concentrația FeS și a sulfurilor de metale neferoase din topitură. În condițiile reale, Cu_2S nu se poate oxida practic înaintea FeS, iar procesele se desfășoară în două stadii:

— oxidarea FeS și obținerea matei albe Cu_2S conform reacțiilor:

$$2FeS + 3O_2 \rightleftharpoons 2FeO + 2SO_2; \quad \Delta H = -223{,}8 \text{ kcal} \qquad (4-37)$$

$$2Cu_2S + 3O_2 \rightleftharpoons 2Cu_2O + 2SO_2; \quad \Delta H = -183{,}6 \text{ kcal} \qquad (4-38)$$

$$FeS + Cu_2O \rightleftharpoons Cu_2S + FeO; \quad \Delta H = -40{,}140 \text{ kcal} \qquad (4-39)$$

$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3 \qquad (4-40)$$

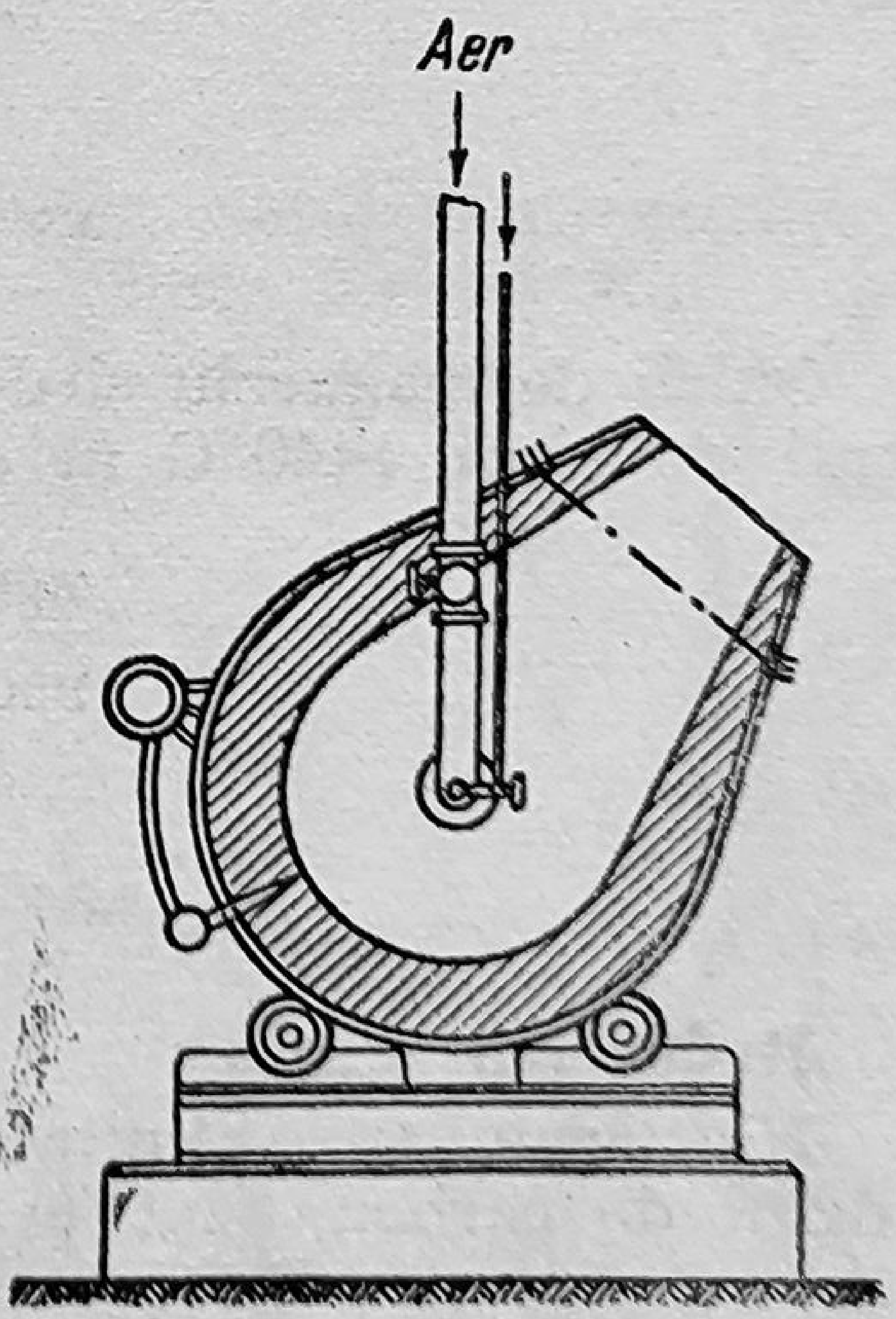


Fig. 4.3 Secțiune printr-un convertizor utilizat la prelucrarea matelor de cupru.

— oxidarea parţială a Cu_2S cu oxidarea totală a FeS:

$$2Cu_2S + 3O_2 \rightleftharpoons 2Cu_2O + 2SO_2; \quad \Delta H = -183{,}60 \text{ kcal} \tag{4—41}$$

$$2Cu_2O + Cu_2S \rightleftharpoons 6Cu + SO_2; \quad \Delta H = -277{,}72 \text{ kcal} \tag{4—42}$$

Cuprul brut, numit şi cupru negru de convertizor, cu 93—98% Cu se supune proceselor de rafinare. La noi în ţară cuprul se obţine la Uzinele metalurgice de la Firiza şi la Combinatul chimico-metalurgic de la Baia-Mare.

Reducerea altor compuşi cu carbon

Teoretic şi practic, sodiul şi potasiul se pot obţine şi prin reducerea hidroxizilor sau a carbonaţilor respectivi la temperaturi înalte în retorte de fier şi atmosferă de hidrogen, după care sodiul se prinde sub petrol iar potasiul sub ulei:

$$2MOH + C = 2M + CO + H_2O \tag{4—43}$$

$$M_2CO_3 + 2C = 2M + 3CO \tag{4—44}$$

În prezent aceste metode au fost înlocuite cu electroliza topiturilor.

4.2.1.2. REDUCEREA CU OXID DE CARBON

În afară de reducerile cu CO, considerate ca etape succesive în cadrul reducerilor cu carbon, se cunosc şi exemple de reduceri directe cu monoxid de carbon cum sînt:

$$Tl_2O_3 + 3CO = 2Tl + 3CO_2 \tag{4—45}$$

$$Tl_2O + CO = 2Tl + CO_2 \tag{4—46}$$

4.2.1.3. REDUCEREA CU CARBURI

Oxizii de magneziu şi de plumb se reduc cu ajutorul CaC_2 la temperaturi de circa 1440°C în atmosferă de gaz inert sau în vid:

$$MgO + CaC_2 = Mg + CaO + 2C \tag{4—47}$$

$$PbO + CaC_2 = Pb + CaO + 2C \tag{4—48}$$

4.2.1.4. REDUCEREA CU HIDROGEN

Reducerea oxizilor

Hidrogenul are o afinitate chimică faţă de oxigen apropiată de a monoxidului de carbon, fapt pentru care se foloseşte în stare tehnic pură sau în amestec cu CO la reducerea unor oxizi metalici conform reacţiilor:

$$2MO + 2H_2 \rightleftharpoons 2M + 2H_2O \tag{4—49}$$

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O \tag{4—50}$$

Efectul termic se obține prin însumarea algebrică a reacțiilor de disociere a oxidului metalic (4—2) și de ardere a hidrogenului (4—50):

$$\Delta H_{(4-49)} = \Delta H_{(4-2)} + \Delta H_{(4-50)}. \qquad (4-51)$$

Luînd în considerare căldurile de formare:

$$\Delta H_{(4-49)} = 2Q_{MO} - 2Q_{H_2} = 2Q_{MO} - 103{,}80 \text{ kcal} \qquad (4-52)$$

se constată că reacțiile de reducere în atmosferă de hidrogen sînt exoterme și au loc cu oxizi ale căror călduri de formare sînt destul de mici și anume mai mici decît 103,80 kcal/mol O_2, cazul reducerii oxizilor de Cu, Co și a oxidului superior de fier Fe_2O_3 în Fe_3O_4, etc.

Reacțiile sînt reversibile și furnizează pulberi metalice fine, cu proprietăți piroforice, conform ecuației generale:

$$M_mO_n + nH_2 \rightleftharpoons mM + nH_2O. \qquad (4-53)$$

În funcție de natura oxidului, temperaturile la care se efectuează reducerile cu hidrogen, variază în limite foarte largi de la temperatura camerii pînă la peste 2 500°C:

$$Ag_2O + H_2 \xrightleftharpoons{\text{temp. cam.}} 2Ag + H_2O \qquad (4-54)$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \xrightleftharpoons{278-340°C} 2Fe + 3H_2O \qquad (4-55)$$

$$WO_3 + 3H_2 \xrightleftharpoons{860-920°C} W + 3H_2O \qquad (4-56)$$

$$Cr_2O_3 + 3H_2 \xrightleftharpoons{1500°C} 2Cr + 3H_2O \qquad (4-57)$$

$$MnO + H_2 \xrightleftharpoons{2500°C} Mn + H_2O \qquad (4-58)$$

Reducerea unor compuși oxigenați

Compușii oxigenați ai Ru, Os, Re, Co și ai altor metale tranziționale, se reduc prin încălzire la temperaturi cuprinse între 250—1 000°C, în atmosferă de hidrogen molecular, obținîndu-se pulberi metalice active:

$$Ru(OH)_3 + 3/2H_2 \xrightleftharpoons{} Ru + 3\,H_2O \qquad (4-59)$$

$$KReO_4 + 3/2H_2 \xrightleftharpoons{250°C} ReO_2 + KOH + H_2O \qquad (4-60)$$

$$ReO_2 + 2H_2 \xrightleftharpoons{1\,000°C} Re + 2H_2O \qquad (4-61)$$

$$CoC_2O_4 + 2H_2 \xrightleftharpoons{700°C} Co + 2CO + 2H_2O \qquad (4-62)$$

Reducerea unor compuși halogenați

Numeroși compuși halogenați printre care: GeF_4, $GeCl_4$, $GeBr_4$, GeI_4, VCl_2, VCl_3, VCl_4, $CrCl_3$, MoF_3, MnF_2, $MnCl_2$, $MnBr_2$, MnI_2, $CoCl_2$, $CoBr_2$, PdF_3, $CdCl_2$, $CdBr_2$ și alții, se reduc ușor la metalele respective, prin încălzire la temperaturi înalte, în atmosferă de hidrogen molecular:

$$MX_n + n/2H_2 \rightleftharpoons M + nHX \qquad (4-63)$$

De exemplu:

$$CoBr_2 + H_2 \overset{250\,^\circ C}{\rightleftarrows} Co + 2HBr \tag{4-64}$$

$$VCl_2 + H_2 \overset{900\,^\circ C}{\rightleftarrows} V + 2HCl \tag{4-65}$$

Reducerea sulfurilor

Sulfurile unor metale cum sînt cele de Ge, Re, Cd, etc., se reduc la cald în atmosferă de hidrogen pe baza ecuației generale:

$$M_mS_n + nH_2 \rightleftharpoons mM + nH_2S \tag{4-66}$$

De exemplu:

$$GeS_2 + 2H_2 \rightleftharpoons Ge + 2H_2S \tag{4-67}$$

$$Re_2S_7 + 7H_2 \rightleftharpoons 2Re + 7H_2S \tag{4-68}$$

Reducerea combinațiilor complexe

Elementele tranziționale din grupa VIII-a a sistemului periodic cu mare tendință de a forma combinații coordinative, se pot prepara prin reducerea unor combinații complexe la cald, în atmosfera de H_2:

$$(NH_4)_3[RuCl_6] + 3/2H_2 = Ru + 3NH_4Cl + 3HCl \tag{4-69}$$

$$[Pd(NH_3)_2Cl_2] + H_2 = Pd + 2\,NH_4Cl \tag{4-70}$$

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 3/2H_2 = Co + 3\,NH_4Cl + 2\,NH_3 \tag{4-71}$$

4.2.1.5. REDUCEREA CU HIDRURI

Oxizii și compușii halogenați ai unor metale cum sînt Ti și Zr se reduc la temperaturi ridicate cu ajutorul hidrurilor. De exemplu:

$$TiO_2 + 2CaH_2 \overset{900-1\,000\,^\circ C}{\rightleftarrows} TiH_4 + 2CaO \tag{4-72}$$

$$TiH_4 \rightleftharpoons Ti + 2H_2 \tag{4-73}$$

$$TiCl_4 + 2NaH = Ti + 2NaCl + 2HCl \tag{4-74}$$

4.2.1.6. REDUCEREA METALOTERMICĂ

Oxizii, hidroxizii, carbonații, halogenurile și sulfurile metalelor în condiții determinate, pot fi reduși prin încălzire cu metale mai ușor oxidabile. Reducerea metalotermică fiind un procedeu scump, se utilizează numai în cazuri de excepție, în vederea obținerii unor metale sau aliaje cu conținut scăzut de carbon sau cu proprietăți speciale.

Reducerea oxizilor

Teoretic un oxid metalic este redus de metalele generatoare de oxizi mai stabili, cu valori mai mici ale variației entalpiilor libere ale reacțiilor de formare. Desfășurarea normală a procesului de reducere, necesită un efect termic suficient de mare, fapt ce reclamă în practică utilizarea acelor reacţii metalotermice în care intervin oxizi de stabilitate termodinamică diferită.

De exemplu, oxizii de Be, Mg, Sr şi Pb se reduc cu metale alcaline (Na, K) conform ecuaţiei generale:

$$MO + 2Na = M + Na_2O \qquad (4-75)$$

BeO, SrO, In_2O_3, GeO_2, La_2O_3, WO_3, UO_2 se reduc cu Mg metalic, iar BeO, MgO, Nb_2O_5, Cr_2O_3, MoO_3, WO_3, UO_2, V_2O_5 se reduc cu Ca metalic:

$$M_mO_n + nCa = mM + nCaO \qquad (4-76)$$

Reducerea oxizilor cu aluminiu (aluminotermie)

Aluminotermia este un procedeu de obţinere a unor metale în stare pură (Ca, Sr, Ba, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe) sau sub formă de aliaje (feromangan, ferocrom, ferowolfram, ferotitan, etc) prin aprinderea unui amestec de oxid metalic cu pulbere de aluminiu. Reacţia este puternic exotermă, violentă şi însoţită de lumină, căldura degajată atingînd temperaturi pînă la 3 000 °C. Metalul topit se adună la fundul creuzetului în care s-a făcut reducerea, iar stratul de oxid de aluminiu se adună la suprafaţa lui, putînd fi îndepărtat. Reacţiile ce stau la baza metodelor aluminotermice în formă generală sînt următoarele:

$$3MO + 2Al = 3M + Al_2O_3; \quad M = Ca, Sr, Ba, Ni, \ldots \qquad (4-77)$$

$$3MO_2 + 4Al = 3M + 2Al_2O_3; \quad M = Ge, Sn, \ldots \qquad (4-78)$$

$$M_2O_3 + 2Al = 2M + Al_2O_3; \quad M = Cr, Fe, \ldots \qquad (4-79)$$

$$3M_3O_4 + 8Al = 9M + 4Al_2O_3; \quad M = Cr, Mn, Fe, \ldots \qquad (4-80)$$

În tabela 4—2 se dau cîteva exemple de reacţii aluminotermice.

Tabela 4—2

Exemple de reacţii aluminotermice

Reacţia aluminotermică	*Efectul* ΔH, kcal/mol	*Temperatura dezvoltată*, °C
$3\ Fe_3O_4 + 8\ Al = 9\ Fe + 4\ Al_2O_3$	−773,80	~2677
$3\ Mn_3O_4 + 8\ Al = 9\ Mn + 4\ Al_2O_3$	−563,76	~1979
$3\ SnO_2 + 4\ Al = 3\ Sn + 2\ Al_2O_3$	−373,3	
$3\ NiO + 2\ Al = 3\ Ni + Al_2O_3$	−218,10	
$Fe_2O_3 + 2\ Al = 2\ Fe + Al_2O_3$	−195	~2920
$Cr_2O_3 + 2\ Al = 2\ Cr + Al_2O_3$	−120,30	
$3\ BaO + 2\ Al \xrightarrow{1\,200-1\,250°C} 3\ Ba + Al_2O_3$	+ 25	

Reducerea silicotermică și zincotermică

Reducerea *silicotermică* are importanță industrială în cazul obținerii Mo, W și altor metale. Efectul termic al reacțiilor în general este insuficient pentru acoperirea necesarului de căldură al procesului de reducere. De aceea reacțiile silicotermice endoterme, se efectuează în cuptoare electrice. De exemplu:

$$2CaO \cdot MgO + Si = 2Mg + (CaO)_2SiO_2; \qquad \Delta H = -114{,}6 \text{ kcal.} \tag{4–81}$$

Alte exemple de reacții silicotermice endoterme sînt cele de obținere a Ca, Ba și Li. În cazul preparării Ni, reacția este exotermă:

$$2NiO + Si = 2Ni + SiO_2; \qquad \Delta H = -91{,}44 \text{ kcal.} \tag{4–82}$$

În afara aluminiului și a siliciului se pot folosi și alte elemente cum sînt Zn, reducerea numindu-se *zincotermică*:

$$SnO_2 + 2Zn = Sn + 2ZnO; \qquad \Delta H = -28{,}7 \text{ kcal.} \tag{4–83}$$

Reducerea metalotermică a hidroxizilor și a carbonaților alcalini

Hidroxizii și carbonații metalelor alcaline se reduc la cald, între 700—1 200 °C în amestec cu pulbere de Fe, Ca, sau Mg. De exemplu:

$$4MOH + 3Fe = 4M + Fe_3O_4 + 2H_2; \qquad M = Na, K, \ldots \tag{4–84}$$

$$2MOH + 2Ca = 2M + 2CaO + H_2; \qquad M = Rb, Cs \tag{4–85}$$

$$2M_2CO_3 + 3Fe = 4M + Fe_3O_4 + 2CO; \qquad M = Na, K \tag{4–86}$$

$$M_2CO_3 + 2Mg = 2M + 2MgO + CO; \qquad M = Rb, Cs \tag{4–87}$$

Reducerea metalotermică a halogenurilor

Pe această cale se prepară la cald un număr mare de metale, conform reacțiilor generale:

$$2\,MCl + Ca = 2\,M + CaCl_2; \qquad M = Na, K, Rb, Cs \tag{4–88}$$

$$MX_2 + 2\,Na = M + 2\,NaX; \qquad MX_2 = CaCl_2; CaI_2, VCl_2, MnX_2 \tag{4–89}$$

$$MX_2 + Mg = M + MgX_2; \qquad MX_2 = BeF_2, SrCl_2, VCl_2, MnX_2 \tag{4–90}$$

$$MX_2 + Zn = M + ZnX_2; \qquad MX_2 = CdCl_2, CdBr_2 \tag{4–91}$$

$$MX_3 + 3M^I = M + 3\,M^IX; \qquad MX_3 = AlCl_3, YCl_3, VCl_3, NbCl_3 \tag{4–92}$$

$$M^I = Na, K$$

Reducerea $AlCl_3$ cu Na, a fost utilizată în practică la obținerea aluminiului metalic, dar treptat a fost înlocuită cu metoda electrolitică.

$$AlCl_3 + 3Na = Al + 3NaCl \tag{4–93}$$

Reducerea metalotermică a halogenurilor prezintă interes deosebit în cazul obținerii industriale a Ti, Zr, Hf, V și U, fiind cunoscută sub denumirea de *Procedeul* Kroll și constă din tratarea la cald (650—800 °C) a unor halogenuri în prezență de Na, Ca sau Mg, în atmosferă de He sau Ar. De exemplu:

$$TiCl_4 + 2\,Mg = Ti + 2\,MgCl_2; \qquad \Delta H = -109{,}90 \text{ kcal,} \tag{4–94}$$

$$ZrCl_4 + 2\,Mg = Zr + 2\,MgCl_2; \qquad \Delta H = -\ 91{,}00 \text{ kcal,} \tag{4–95}$$

$$UF_4 + 2\,Ca = U + 2\,CaF_2; \qquad \Delta H = -137{,}60 \text{ kcal.} \tag{4–96}$$

Biblioteca Chimie

Reducerea metalotermică a unor sulfuri

Cel mai important exemplu cu aplicabilitate industrială îl constitue prepararea mercurului din minereurile bogate în cinabru (HgS) prin încălzire la 600–700 °C în retorte de fontă, în amestec cu pulbere de fier:

$$HgS + Fe = Hg + FeS; \quad \Delta H = -12 \text{ kcal.} \qquad (4-97)$$

Mercurul rezultat distilă și după ce străbate condensatorul atașat retortei, se adună în canalul colector. Pe această cale se pot obține și alte elemente cum sînt Pb, Sb, Bi din sulfurile respective:

$$Bi_2S_3 + 3\,Fe = 2\,Bi + 3\,FeS; \quad \Delta H = -11{,}5 \text{ kcal.} \qquad (4-98)$$

Reducerea metalotermică a unor combinații complexe

Combinațiile complexe ale unor metale tranziționale, printre care se află Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Os și altele se reduc pe cale metalotermică conform reacțiilor generale:

$$K_2[MF_6] + 4Na = M + 2KF + 4NaF; \quad M = Ti, Zr, Hf \qquad (4-99)$$

$$K_2[MF_7] + 5Na = M + 2KF + 5NaF; \quad M = Nb, Ta \qquad (4-100)$$

$$K_2[OsCl_6] + 2Zn = Os + 2ZnCl_2 + 2KCl; \qquad (4-101)$$

4.2.2. METODE DE REDUCERE PE CALE UMEDĂ

Din soluțiile apoase conținînd săruri corespunzătoare, metalele pot fi extrase prin reducere cu metale sau cu agenți reducători.

4.2.2.1. METODA CEMENTĂRII

Metoda cementării este o metodă hidrometalurgică de obținere a metalelor cu potențiale de oxidare negative față de oxigen, cum sînt: Cu, Sn, Ag, Au, Hg, Ru, Rh, Os, Ir, Pd și Pt, din soluții apoase cu elemente ce le preced în seria tensiunilor (Zn, Fe, Al, etc). De exemplu

— precipitarea Cu din soluțiile de $CuSO_4$ cu deșeuri de Fe:

$$CuSO_4 + Fe = Cu + FeSO_4 \qquad (4-102)$$

Metoda se utilizează industrial la Altîn-Tepe în Dobrogea;

— precipitarea Ga, In, Sn, Sb, Bi, Hg, Au, Rh, Ru din soluțiile clorurilor respective cu ajutorul zincului metalic:

$$MCl_2 + Zn = M + ZnCl_4; \quad M = Sn, Hg \qquad (4-103)$$

$$2MCl_3 + 3Zn = 2M + 3ZnCl_2; \quad M = Ga, In, Au, Ru, Rh, Bi, Sb \qquad (4-104)$$

— precipitarea cu zinc metalic a Sn, Os, Ir, Pd, Pt, Ag și Au din soluțiile unor combinații complexe:

$$2K[M(CN)_2] + Zn = 2M + K_2[Zn(CN)_4]; \quad M = Au, Ag \qquad (4-105)$$

$$H_2[MCl_6] + 2Zn = M + 2ZnCl_2 + 2HCl; \quad M = Sn, Os, Ir, Pd, Pt \qquad (4-106)$$

Cea mai răspîndită este metoda de precipitare a Au și Ag din soluțiile de cianuri alcaline cu Zn metalic.

4.2.2.2. REDUCEREA CU DIFERIȚI AGENȚI REDUCĂTORI

Numeroase metale, mai ales cele cu potențiale standard pozitive, pot fi extrase din soluții ce conțin ioni corespunzători, prin *precipitare cu* diferiți *agenți reducători* cum ar fi : H_2O_2 în mediu alcalin, sărurile feroase, aldehida formică, $SnCl_2$, stanitul alcalin, hidrazine, hidroxilamina, acidul hipofosforos, glucoza și alții.

De exemplu :

$$2BiCl_3 + 3K_2[Sn(OH)_4] + 6KOH = 2Bi + 3K_2SnO_3 + 6KCl + 9H_2O \qquad (4-107)$$

$$3AgNO_3 + 3FeSO_4 = 3Ag + Fe(NO_3)_3 + Fe_2(SO_4)_3 \qquad (4-108)$$

$$2AuCl_3 + 3H_2O_2 + 6KOH = 2Au + 3O_2 + 6H_2O + 6KCl \qquad (4-109)$$

$$H_2[PtCl_6] + 2SnCl_2 = Pt + 2SnCl_4 + 2HCl \qquad (4-110)$$

4.3. DISOCIEREA TERMICĂ A COMBINAȚIILOR

Descompunerea termică a combinațiilor chimice este utilizată mai ales în scopul obținerii metalelor de înaltă puritate. Condiția necesară cerută de metodă, este ca elementele componente să formeze faze distincte, de exemplu solid-gaz sau lichid-gaz, iar prin scăderea temperaturii, viteza de recombinare să fie mică. Metalul se va afla în faza solidă sau lichidă (Hg) iar gazul (H_2, O_2, N_2, X_2) va părăsi sistemul.

4.3.1. DISOCIEREA TERMICĂ A HIDRURILOR

Prin încălzire majoritatea hidrurilor metalice se descompun în metal cu degajare de hidrogen :

$$MH_n \rightleftharpoons M + n/2\ H_2 \qquad (4-111)$$

De exemplu : $(CdH_2)_n$ se descompune la —20 °C, poligermina $(GeH)_n$ se descompune spontan în aer, PbH_4 și BiH_3 la 25 °C, ZnH_2 și $(InH_3)_n$ la ~ 80 °C, Ga_2H_6 ~ 130 °C, SnH_4 ~ 150 °C, GeH_4 ~ 280 °C iar SrH_2 și BaH_2 la ~ 1000 °C.

4.3.2. DISOCIEREA TERMICĂ A OXIZILOR

Oxizii metalelor se descompun în metal și oxigen cu atît mai ușor cu cît căldurile de formare sînt mai mici, conform reacției generale :

$$M_mO_n \rightleftharpoons mM + n/2\ O_2 \qquad (4-112)$$

Așa cum rezultă din tabela 4—3, oxizii metalelor nobile (Pd, Hg, Ag), avînd călduri de formare cuprinse între 6,9—21,6 kcal/atom-gram se descompun la temperaturi joase (182°—480 °C) reacția putînd fi utilizată ca metodă de obținere a metalelor respective de înaltă puritate. Oxizii celorlalte metale se descompun la temperaturi înalte (1200—3000 °C).

Tabela 4—3

Temperaturile de descompunere și căldurile de formare ale unor oxizi metalici

Oxizii metalici supuși descompunerii termice	*Temperatura de descompunere,* °C	*Căldura de formare,* kcal/at·g
$Fe_3O_4 \rightarrow Fe$	3025	66,1
$CoO \rightarrow Co$	2860	57,5
$PbO \rightarrow Pb$	2240	52,4
$Cu_2O \rightarrow Cu$	1800	38,5
$PbO \rightarrow Pb$	877	20,4
$HgO \rightarrow Hg$	480	21,6
$Ag_2O \rightarrow Ag$	182	6,9

4.3.3. DISOCIEREA TERMICĂ A HALOGENURILOR

Halogenurile de tipul MX_2 și MX_4, unde, M = Pt, Pd, ..., precum și $AuCl_3$ se descompun termic cu multă ușurință, furnizînd metalul respectiv în stare pură cu degajare de halogen:

$$MX_n \rightleftharpoons M + n/2\ X_2 \qquad (4-113)$$

În mod asemănător disociază la încălzire $TaCl_5$, $MoCl_6$, Re_3Cl_9, ...

Un interes deosebit din punct de vedere practic îl prezintă disocierea termică a halogenocomplecșilor metalelor nobile, în special a celor platinice. De exemplu:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] \rightleftharpoons Pt + 2NH_3 + 2Cl_2 + 2HCl \qquad (4-114)$$

$$H_2[PtCl_6] \rightleftharpoons Pt + 2HCl + 2Cl_2 \qquad (4-115)$$

4.3.4. DISOCIEREA TERMICĂ A METALCARBONILILOR

Metalcarbonilii se utilizează cu succes la obținerea metalelor sub formă de pulberi foarte active și de înaltă puritate, prin descompunere termică la temperaturi determinate:

$$Ni(CO)_4 \overset{180\,°C}{\rightleftarrows} Ni + 4CO \qquad (4-116)$$

$$Mo(CO)_6 \overset{600\,°C}{\rightleftarrows} Mo + 6CO \qquad (4-117)$$

$$2Co_2(CO)_8 \underset{-4CO}{\overset{51\,°C}{\rightleftarrows}} Co_4(CO)_{12} \overset{60\,°C}{\rightleftarrows} 4Co + 12CO \qquad (4-118)$$

4.3.5. ALTE REACŢII DE DISOCIERE TERMICĂ

O serie de compuşi cu azot ai metalelor, prin disociere termică degajă azot, punînd în libertate metale de puritate avansată:

— disocierea azidelor de tipul $M^{I}N_3$ şi $M^{II}(N_3)_2$:

$$KN_3 \overset{600\,^\circ C}{\rightleftarrows} K + 3/2N_2 \qquad (4-119)$$

$$Pb(N_3)_2 \rightleftharpoons Pb + 3N_2 \qquad (4-120)$$

— disocierea azoturilor de tipul $M_3^{II}N_2$ şi $M_3^{IV}N_4$ de exemplu:

$$Sr_3N_2 \overset{140-150\,^\circ C}{\rightleftarrows} 3Sr + N_2 \qquad (4-121)$$

$$Ge_3N_4 \overset{1\,000\,^\circ C}{\rightleftarrows} 3Ge + 2N_2 \qquad (4-122)$$

4.4. METODE ELECTROLITICE

În cadrul procedeelor de obţinere a metalelor prin electroliză distingem: procedee de electroliză a topiturilor (cloruri, hidroxizi) şi a soluţiilor apoase, conţinînd ionii corespunzători.

4.4.1. ELECTROLIZA TOPITURILOR

Metalele alcaline, alcalino-pămîntoase şi cele din grupa aluminiului, cu potenţiale de electrod standard, negative mari, fiind foarte active, formează oxizi greu de redus cu cărbune, iar la temperaturi ridicate creşte probabilitatea transformării în carburi.

Metodele cele mai indicate pentru extragerea acestor elemente, se bazează pe reducerea catodică în procesul de electroliză a unor săruri topite (cloruri, hidroxizi). Fiind foarte reactive cu apa, ele nu se pot obţine prin electroliza soluţiilor apoase, cînd ar rezulta hidroxizii respectivi. Tensiunea de descompunere a sărurilor topite este dată de relaţia:

$$U = -\frac{\Delta G}{nF} \cdot V, \qquad (4-123)$$

unde: ΔG este variaţia entalpiei libere a sistemului; n — valenţa ionilor; F — numărul lui Faraday; V — potenţialul de electrod.

La contactul metalelor cu sărurile topite, apar diferenţe de potenţial de electrod, ale căror valori în cloruri topite sînt redate în tabela 4—4. Pe lîngă procesul de bază, la electroliza sărurilor topite se produc şi o serie de fenomene secundare, cum ar fi dizolvarea metalelor în topitură. În acest caz se formează:

— fie compuşi chimici în care metalul se află în stare de oxidare inferioară, de exemplu,

$$AlF_3 + 2Al = 3AlF; \qquad (4-124)$$

Tabela 4–4

Valorile potenţialelor de electrod ale unor cloruri metalice topite

Metalul	Ba	Sr	K	Li	Ce	Na	Mg	Be	Mn	Al
Potenţialul de electrod, V	–0,23	–0,15	–0,14	–0,02	–0,01	0,00	+0,78	+1,47	+1,51	+1,78
Metalul	Zn	Cd	Pb	Sn	Au	Hg	Ag	Cu	Bi	Sb
Potenţialul de electrod, V	+1,96	+2,11	+2,27	+2,31	+2,36	+2,53	+2,55	+2,65	+2,57	+2,90

— fie compuşi prin substituirea de către metal a unui alt metal mai puţin activ prezent în topitură, de exemplu,

$$2AlF_3 + 3Mg = 2Al + 3MgF_2. \qquad (4-125)$$

La electroliza sărurilor topite un rol important îl au fenomenele superficiale ce apar la nivelul suprafeţelor de separare între faze cum sînt cele dintre sarea topită şi faza gazoasă, dintre sarea topită şi faza solidă (căptuşală, anod, catod), dintre sarea topită şi metal topit, dintre metal topit şi faza solidă (căptuşală, catod).

Tensiunea superficială a topiturilor constituite din mai multe săruri, creşte prin adăugarea unui compus cu tensiune superficială mare. În tabela 4–5 se dau tensiunile de descompunere a unor săruri topite.

Tabela 4–5

Tensiunile de descompunere a unor halogenuri topite

Fluorura	*Temperatura,* °C	*Tensiunea de descompunere,* V	*Clorura*	*Temperatura,* °C	*Tensiunea de descompunere,* V
LiF	1000	2,47	LiCl	650	3,41
NaF	1000	2,76	NaCl	877	3,35
KF	1000	2,62	KCl	768	3,58
MgF_2	1000	2,52	$MgCl_2$	712	2,51
CaF_2	1000	2,56	$CaCl_2$	700	3,38
SrF_2	1000	2,60	$SrCl_2$	800	3,41
BaF_2	1000	2,63	$BaCl_2$	700	3,62
PbF_2	1000	1,74	$PbCl_2$	500	1,27
MnF_2	1000	2,24	$MnCl_2$	700	1,80
CoF_2	1000	1,72	$CoCl_2$	700	0,97
ZnF_2	1000	2,16	$ZnCl_2$	427	1,60
CdF_2	1000	1,98	$CdCl_2$	599	1,34

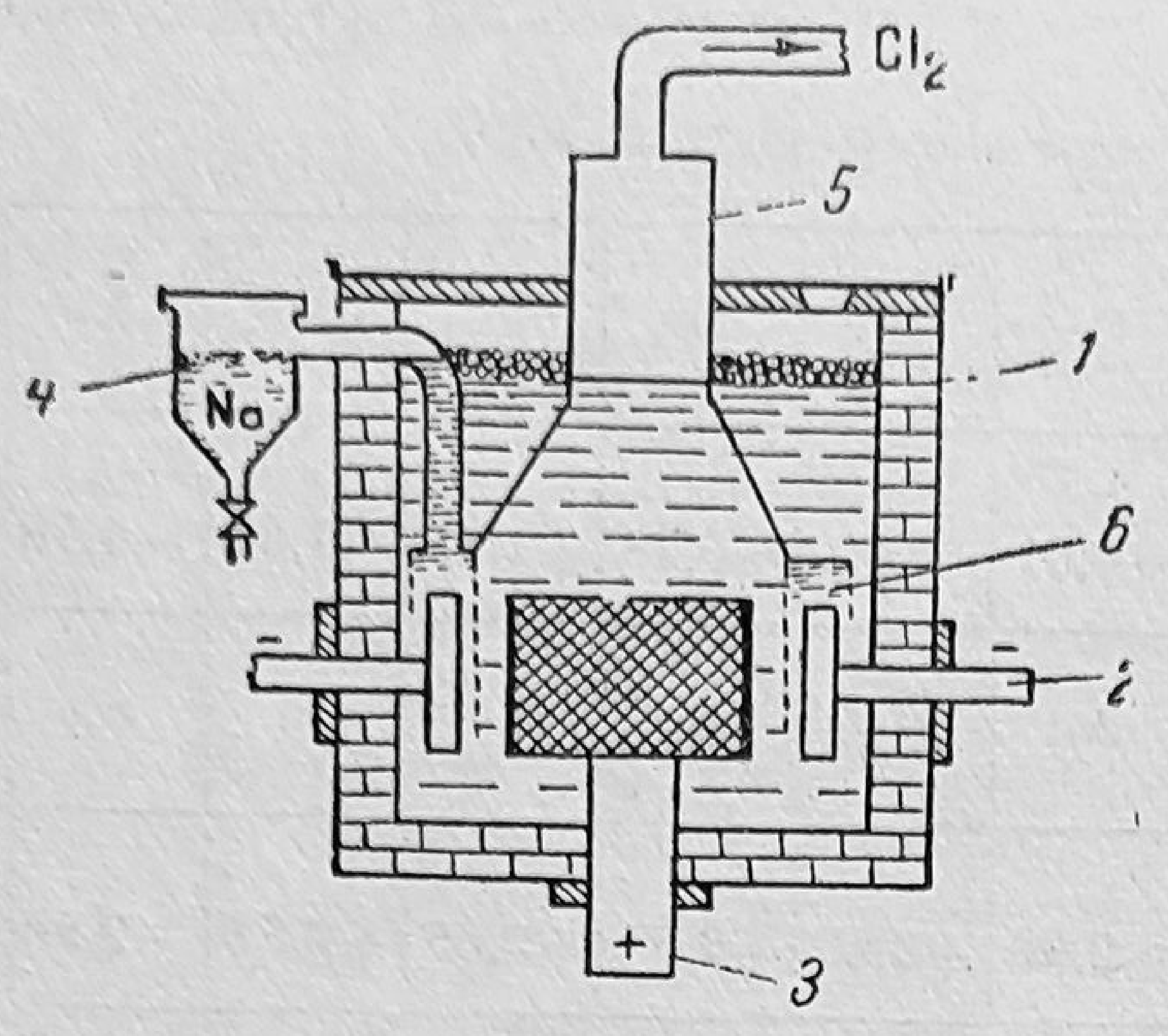


Fig. 4.4 Secţiune printr-o celulă de electroliză a NaCl topită:
1 — cuptor; 2 — catod; 3 — anod; 4 — recipient pentru Na; 5 — clopot de fier; 6 — diafragmă.

4.4.1.1. ELECTROLIZA CLORURILOR TOPITE

Clorurile elementelor din grupele *IA—IIIA*, topite între 350—800°C în prezenţa altor halogenuri (KCl, KF, $CaCl_2$, CaF_2, etc) în scopul scăderii punctului de topire, se supun electrolizei în celule de oţel căptuşite cu materiale refractare (fig. 4—4), cînd au loc următoarele reacţii:

$$MCl_n \rightleftharpoons M^{n+} + nCl^- \qquad (4-126)$$

$$\text{— } \textit{la catod}: M^{n+} + ne^- \rightarrow M \qquad (4-127)$$

$$\text{— } \textit{la anod}: nCl^- - ne^- \rightarrow n/2Cl_2 \qquad (4-128$$

Spaţiul anodic este despărţit de cel catodic printr-o diafragmă circulară formată dintr-o sită metalică. Prin acest procedeu se obţine în special sodiul şi potasiul. În tabela 4—6 sînt trecute condiţiile de obţinere a metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase prin electroliza clorurilor în topitură.

Tabela 4—6

Condiţiile de obţinere a metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase prin electroliza clorurilor în topitură

Metalul rezultat	*Compoziţia topiturii (băii)*	*Temperatura de topire, °C*
Li	LiCl 60% + KCl 40%	352
Na	NaCl + $CaCl_2$	600
K	KCl + KF	600
Rb	RbCl	700
Cs	CsCl	700
Be	$BeCl_2$ 50% + NaCl 50%	700
Mg	$MgCl_2$ + KCl sau $MgCl_2$ + KF	700
Ca	$CaCl_2$ + CaF_2	830
Sr	$SrCl_2$ 85% + KBr 15%	628
Ba	$BaCl_2$ + NaCl sau $BaCl_2$ + NaF	780

4.4.1.2. ELECTROLIZA HIDROXIZILOR TOPIȚI

Hidroxizii alcalini se topesc într-o instalație formată dintr-un vas cilindric de fier introdus într-un cuptor la temperaturi de 270—450°C (fig. 4—5); anodul este format dintr-un cilindru de nichel sau fier, în centrul căruia se află catodul de carbon sau fier, iar spațiul anodic este separat de spațiul catodic printr-o diafragmă metalică, o plasă de sîrmă montată în jurul catodului. Extragerea metalului se face pe baza reacțiilor:

$$2MOH \rightleftharpoons 2\,M^+ + 2\,OH^- \qquad (4-129)$$

— *la anod:* $2OH^- - 2\,e^- \rightarrow 1/2\,O_2 + H_2O$ (4—130)

— *la catod:* $2M^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,M$ (4—131)

$$2H_2O \rightleftharpoons 2\,H^+ + 2\,OH^-$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H \rightarrow H_2 \qquad (4-132)$$

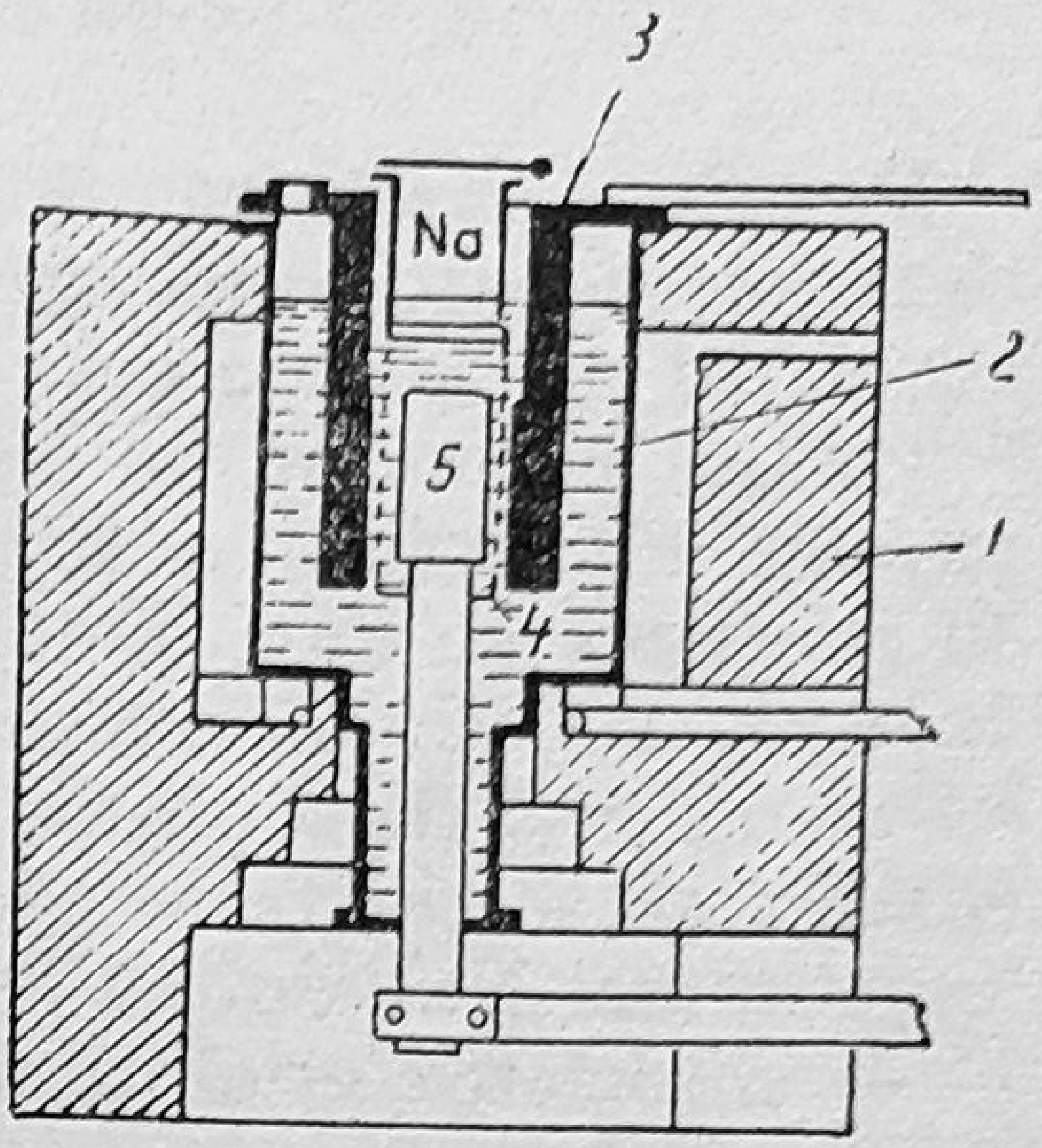


Fig. 4.5 Secțiune printr-o celulă de electroliză a NaOH topit:

1 — cuptor; *2* — cilindru de fontă; *3* — anod; *4* — sită circulară; *5* — catod.

După cum se constată în acest procedeu, la anod se degajă oxigen, iar la catod se depune metalul, reacția fiind însoțită de degajare de hidrogen. În tabela 4—7 se dau condițiile de electroliză a unor hidroxizi alcalini, iar în tabela 4—8 se descriu condițiile de electroliză a unor halogenuri topite în vederea obținerii Sc, Y, Ti, Zr, Cr și Mo.

Tabela 4—7

Condițiile de obținere a metalelor alcaline, prin electroliza hidroxizilor alcalini în topitură

Metalul rezultat	*Compoziția topiturii (băii)*	*Temperatura de topire,* °C
Li	LiOH	450
Na	NaOH + 4—6% NaCl	325
K	KOH	360
Rb	RbOH	300
Cs	CsOH	272,3

Tabela 4—8

Condițiile de obținere a unor metale tranziționale, prin electroliza clorurilor în topitură

Metalul rezultat	*Compoziția topiturii (băii)*	*Temperatura de topire,* °C
Sc	$ScCl_3 + KCl + LiCl$	700—800
Y	$YCl_3 + NaCl$	700—800
Ti	$TiCl_4 + KCl + LiCl$	500—570
Zr	$K_2[ZrF_6] + KCl + NaCl$	750—800
Cr	$CrF_3 + KF$ (sau NaF)	800—950
Mo	$K_3[MoCl_6] + KCl + NaCl$	600—900

4.4.1.3. OBȚINEREA ALUMINIULUI

Pe cale electrolitică, aluminiul nu se poate obține prin procedeele descrise anterior, deoarece halogenurile sale topite, cu excepția AlF_3, fiind dimeri covalenți nu conduc curentul electric.

Oxidul pur avînd un punct de topire foarte înalt (2 500 °C), în practică se supune electrolizei o topitură formată din Al_2O_3 în criolită $Na_3[[AlF_6]$ în prezență de CaF_2 pînă la 20%, spre a scădea punctul de topire al băii la 950—980 °C. Mecanismul reacțiilor ce însoțesc procesul de electroliză al unei astfel de topituri, este foarte complex. În principiu se admite că în stare topită criolita se comportă ca un amestec de NaF și $Na[AlF_4]$ dintre care numai NaF suferă electroliza conform reacțiilor:

— disocierea criolitului:

$$Na_3[AlF_6] \rightleftharpoons Na(AlF_4] + 2NaF \qquad (4-133)$$

$$NaF \rightleftharpoons Na^+ + F^- \qquad (4-134)$$

— reacția aluminei cu criolitul:

$$Na_3[AlF_6] + Al_2O_3 \rightleftharpoons 3Na[AlOF_2] \qquad (4-135)$$

— electroliza propriu zisă:

la anod: $6\,F^- - 6\,e^- + 3\,Na\,[AlOF_2] \rightarrow 3/2O_2 + 3\,Na[AlF_4]$ (4—136)

la catod: $6\,Na^+ + 6e^- + 2\,Na[AlF_4] \rightarrow 2\,Al + 8\,NaF$ (4—137)

După cum se vede, în acest mecanism, la anod în prima fază rezultă fluor, ce reacționează cu $Na[AlOF_2]$ degajînd oxigen și determinînd acumularea de $Na[AlF_4]$, iar la catod, inițial se depune sodiu metalic ce reacționează imediat cu $Na[AlF_4]$ eliberînd aluminiu metalic și regenerînd NaF. În celula de electroliză se menține relativ constantă concentrația în criolită, în timp ce Al_2O_3 se consumă în favoarea aluminiului metalic. Electrolizorul (fig. 4—6) este construit dintr-o cadă de oțel căptușită cu material refractar și blocuri de grafit, jucînd și rolul de catod, iar anodul este format din 12—14 blocuri de cărbune suspendate în topitură, cu posibilități de schimbare fără întrerupere a procesului de electroliză. Reînnoirea periodică a anozilor este necesară, deoarece prin dezvoltarea de oxigen, ei se oxidează la monoxid de carbon, ulterior arzînd la CO_2. Căldura degajată în procesul de electroliză este suficientă pentru topirea amestecului de alumină și criolită. Aluminiul metalic topit se adună la fundul celulei de electroliză de unde apoi se evacuează și se toarnă în lingouri. Puritatea aluminiului brut este de 98—99,8% Al și ea se îmbunătățește prin rafinare. În țara noastră, aluminiul metalic se obține pe cale electrolitică la Combinatul de la Slatina.

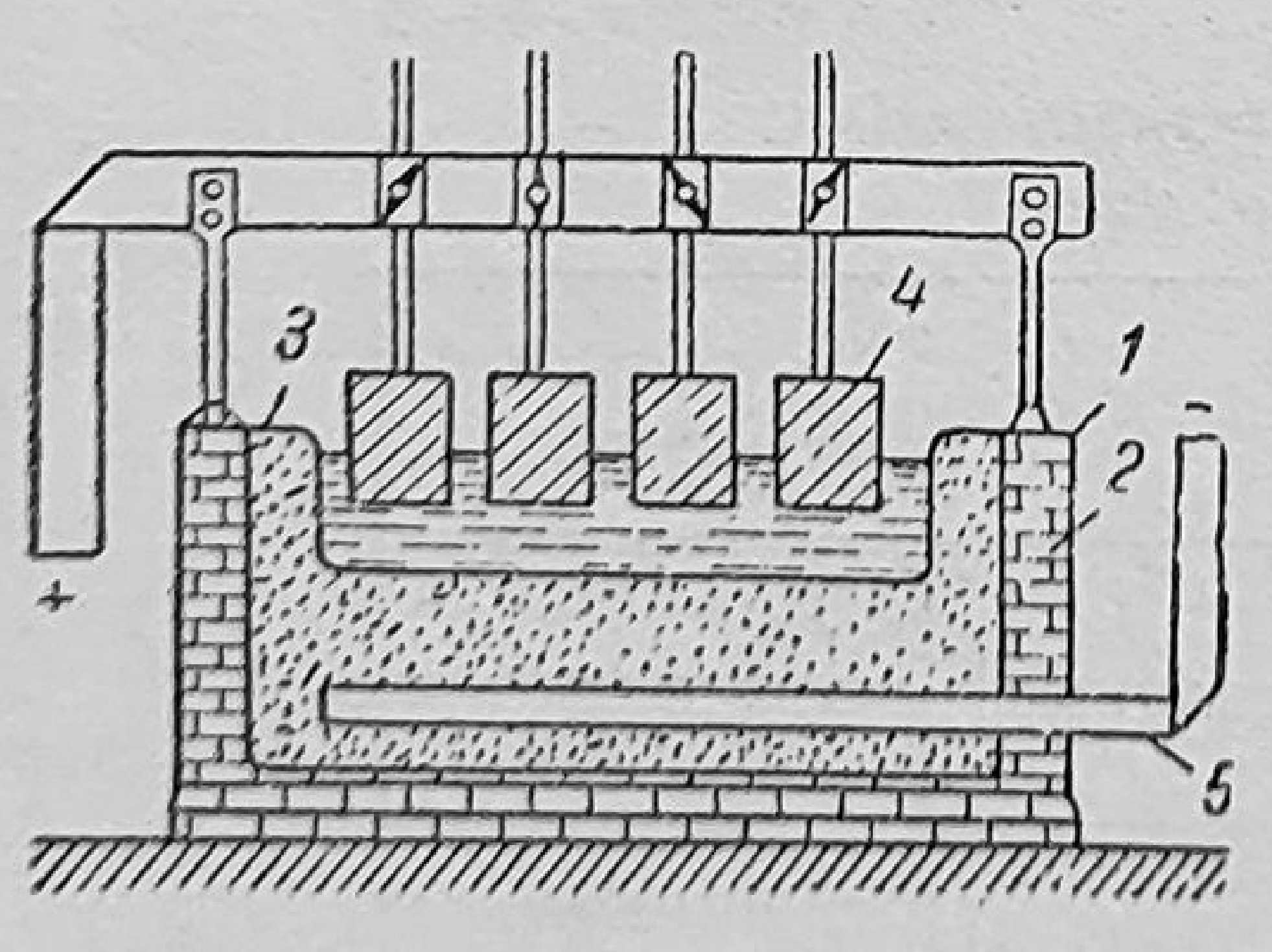


Fig. 4.6 Secțiune printr-o celulă de electroliză a aluminiului:
1 — cuvă; 2 — căptușală refractară 3 — strat de grafit; 4 — anozi de cărbune; 5 — catod.

4.4.2. DEPUNEREA CATODICĂ A METALELOR DIN SOLUȚIILE APOASE

Din soluțiile unor săruri simple sau complexe, metalele se pot separa prin electrodepunere, conform reacțiilor globale de descărcare pe catod:

$$M_{aq}^{n+} + ne^- = [M]_{crist} + y\,H_2O \tag{4—138}$$

$$MA_{aq}^{n-xn} + ne^- = [M]_{crist} + xA^{n-} + yH_2O \tag{4—139}$$

Depunerea catodică a metalelor nu se produce complet reversibil, avînd nevoie de o anumită polarizare suplimentară. De exemplu, la depunerea Fe, Co, Ni polarizarea este de 0,22 V pentru Fe, 0,24 V pentru Co și 0,33 V pentru Ni. Altfel spus, metalele se descarcă din soluțiile apoase, la potențiale mai negative decît cele de echilibru. Diferența dintre potențialul de descărcare al metalelor (ε_M), și potențialul de echilibru ($\varepsilon_{e,M}$), dă valoarea polarizării electrodului, respectiv a supratensiunii:

$$\eta = \varepsilon_M - \varepsilon_{e,M}. \tag{4—140}$$

Viteza electrodepunerii este afectată de numeroși factori printre care: natura cationului, gradul de hidratare, prezența ionilor străini în soluție, a combinațiilor complexe, etc. Prezența cationilor străini poate determina deplasarea polarizării în direcția electropozitivă. Aceasta se datorește în principal redistribuirii moleculelor de apă între ioni și a scăderii gradului de hidratare a ionilor de bază, fenomen ce poate favoriza adsorbția cationilor străini pe catod. De multe ori, electrodepunerea metalelor este însoțită de descărcarea ionilor de hidrogen, care se dizolvă în depunerile catodice modificînd proprietățile fizico-chimice ale acestora.

La descărcarea concomitentă a cationilor de diferite metale, la catod se formează o soluție solidă, aliaje sau combinații chimice. De aceea, alegînd în mod corespunzător compoziția soluției, și potențialul catodului, se obțin aliaje de compoziție dorită.

În tabela 4—9 se dau cîteva exemple de obținere a unor metale prin electroliza soluțiilor apoase conținînd ioni corespunzători.

Tabela 4—9

Exemple de obținere a unor metale prin electroliza soluțiilor apoase conținînd ioni corespunzători

Metalul obținut	*Compoziția soluțiilor apoase*	*Condiții de electroliză*
Ga	$Ga(OH)_3 + NaOH$	La 70°C, cu electrozi de Pt
In	$InCl_3 + NaCl + HCl$ $In_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + H_2SO_4$ $In(OH)_3 + HCOOH$	
Tl	Tl_2SO_4	
Sn	$SnCl_2$ sau $SnCl_4$ (neutru)	

Tabela 4–9 *(continuare)*

Metalul obținut	*Compoziția soluțiilor apoase*	*Condiții de electroliză*
Cr	$NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O + (NH_4)_2SO_4$	
Mo	$H_2MoO_4 \cdot H_2O + NH_4OH + CH_3COOH$ glacial	Anod de Pt și catod de oțel
Mn	$MnSO_4 + (NH_4)_2SO_4$	Neutralizarea cu NH_4OH, la $pH = 6{,}5$
Re	$KReO_4 + H_2SO_4$	Catod de: Mo, W, Pt, Rh, Cr, Ni
Co	$CoSO_4 + (NH_4)_2SO_4$	Anod de Pb, catod de oțel inox
Ni	$NiSO_4 + NH_4Cl + NaCl$ $NiSO_4 + (NH_4)_2SO_4$	
Zn	$ZnSO_4 + H_2SO_4$	Anod de Pb, catod de Al
Cd	$CdSO_4$ sau $CdCl_2$	Anod de Pb, catod de Al

4.5. PURIFICAREA METALELOR

Metalele brute se purifică prin *procedee tehnologice de afinare și rafinare. Afinarea este operațiunea menită să furnizeze în principal metale pure*, pe cînd *rafinarea are rolul de a furniza metale de înaltă puritate*, răspunzînd exigențelor cerute de tehnica modernă în special electronică și nucleară.

4.5.1. METODE DE AFINARE

Afinarea fiind o etapă în procesul de elaborare a metalelor, de obicei face parte integrantă din procesul tehnologic al acestora. Cele mai frecvente procedee de afinare sînt cele pirometalurgice și anume: oxidarea, dezoxidarea, licvația, segregația, diluarea și altele.

4.5.1.1. OXIDAREA

În cazul unui metal impurificat cu elemente ce-l preced în seria tensiunilor, purificarea prin *oxidare pirometalurgică* se realizează cu atît mai bine cu cît diferența de „noblețe" dintre metalul principal și impurități este mai mare. Operațiunea se execută în cuptoare speciale sub acțiunea oxigenului sau a unor substanțe chimice oxidante, ce vor oxida de preferință impurităţile lăsînd neatacat metalul nobil. Pe această cale se îndepărtează fierul şi zincul din cupru; zincul, antimoniul şi arsenul din plumb, etc. Purificarea nu se poate realiza dacă impurităţile sînt mai nobile decît metalul principal. De exemplu, nu se poate îndepărta prin oxidare bismutul din plumb sau aurul şi argintul din cupru.

Convertizarea

Convertizarea este un procedeu ce înlătură unele impurităţi din masa metalică aflată în stare de efuziune, pe baza unor reacţii exoterme de oxidare, cu ajutorul unor cuptoare basculante sau rotative, în care se trimite un curent de aer sau oxigen, fără folosirea de combustibil. Insuflarea de gaz oxidant se conduce direct în masa metalului topit sau numai la suprafaţă (fig. 4—7).

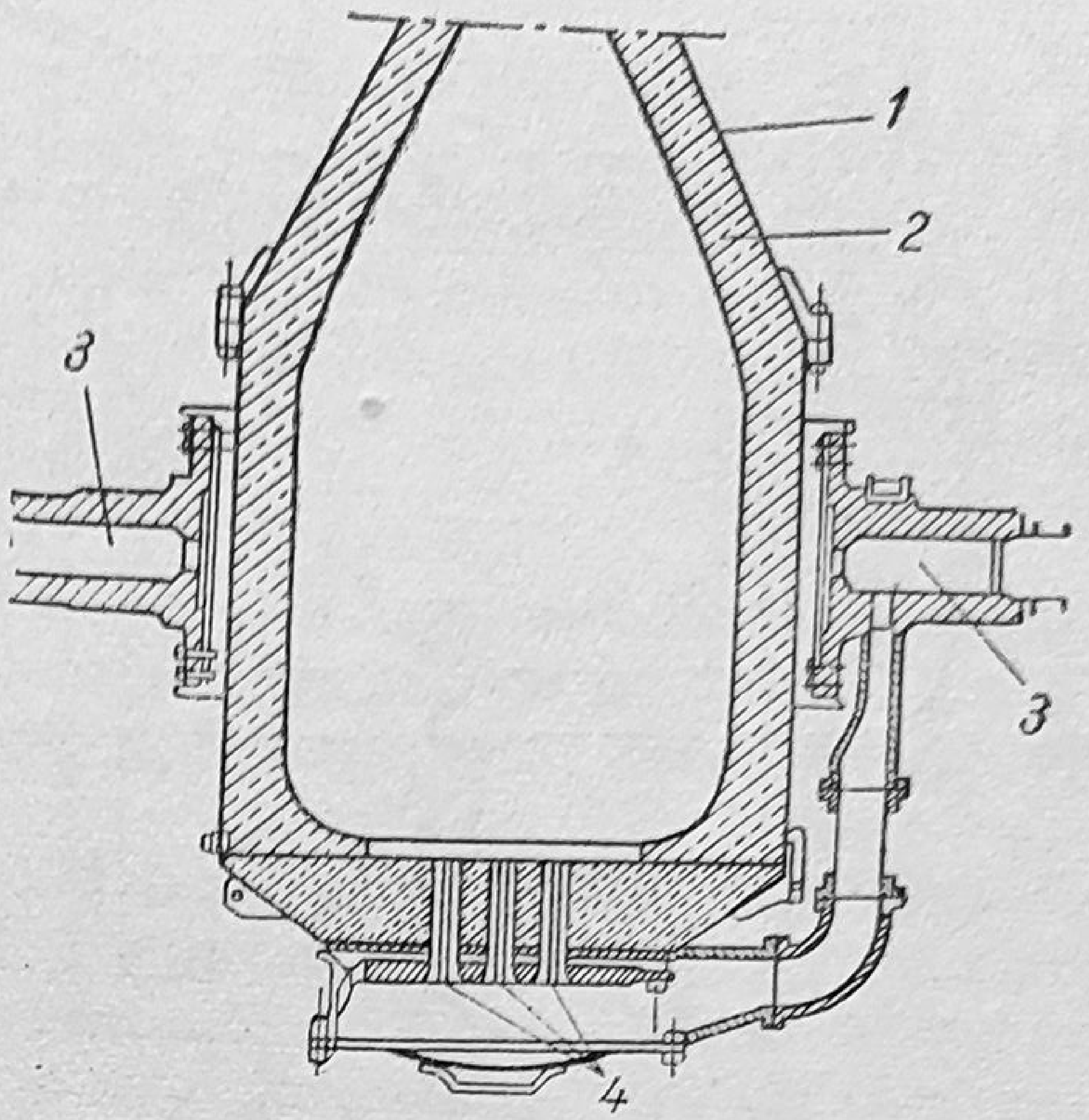


Fig. 4.7 Secţiune prin convertizorul Bessemer:

1 — vas de fontă în formă de pară; *2* — căptuşală refractară; *3* — axă prin care se suflă aer; *4* — cutie de aer.

Convertizarea este larg utilizată în metalurgia oţelului, a cuprului şi a plumbului. Pentru transformarea fontei în oţel, reducerea conţinutului de C, Mn, Si, P şi S în procentele admisibile, se realizează prin oxidarea şi evacuarea lor sub formă de gaze (CO, CO_2) sau de silicaţi ($MnSiO_3$, $CaSiO_3$, ...) ce alcătuiesc zgura. Cele mai frecvente procedee întîlnite în metalurgia oţelului sînt:

— *procedeul acid* Bessemer, aplicabil fontelor nefosforoase, ce utilizează convertizoare căptuşite cu materiale refractare silicioase;

— *procedeul bazic* Thomas de prelucrare a fontelor fosforoase, ce se execută în convertizoare căptuşite cu dolomită;

— *procedeul modern al convertizoarelor cu jet de oxigen* avînd viteze supersonice la o presiune de 10—15 atmosfere, în prezenţă de calcar, fluorură de calciu şi bauxită. Fontele bogate în fosfor se afinează rapid pe baza reacţiilor:

$$2P + 5FeO + 3CaO = Ca_3(PO_4)_2 + 5Fe \qquad (4-141)$$

Un alt exemplu interesant îl constituie convertizarea metalelor de cupru $Cu_2S \cdot FeS$ aşa cum s-a arătat la prepararea cuprului (4—37) pînă la (4—42).

La afinarea plumbului prin oxidare pirometalurgică, pentru îndepărtarea Sn, As şi Sb se insuflă aer în baia de plumb topit.

Procedeul Siemens-Martin

Pentru transformarea fontei în oţel, *procedeul* Siemens-Martin, utilizează cuptoare cu vatră încălzite cu combustibil, în care oxidarea impurităţilor se realizează cu ajutorul oxidului feros prezent în zgură. Excesul de FeO se distruge prin adaosul de elemente reducătoare (dezoxidanţi) cum sînt: Al, Si, Mn, etc. În figura 4—8 se dă schema de funcţionare a cuptorului Siemens-Martin.

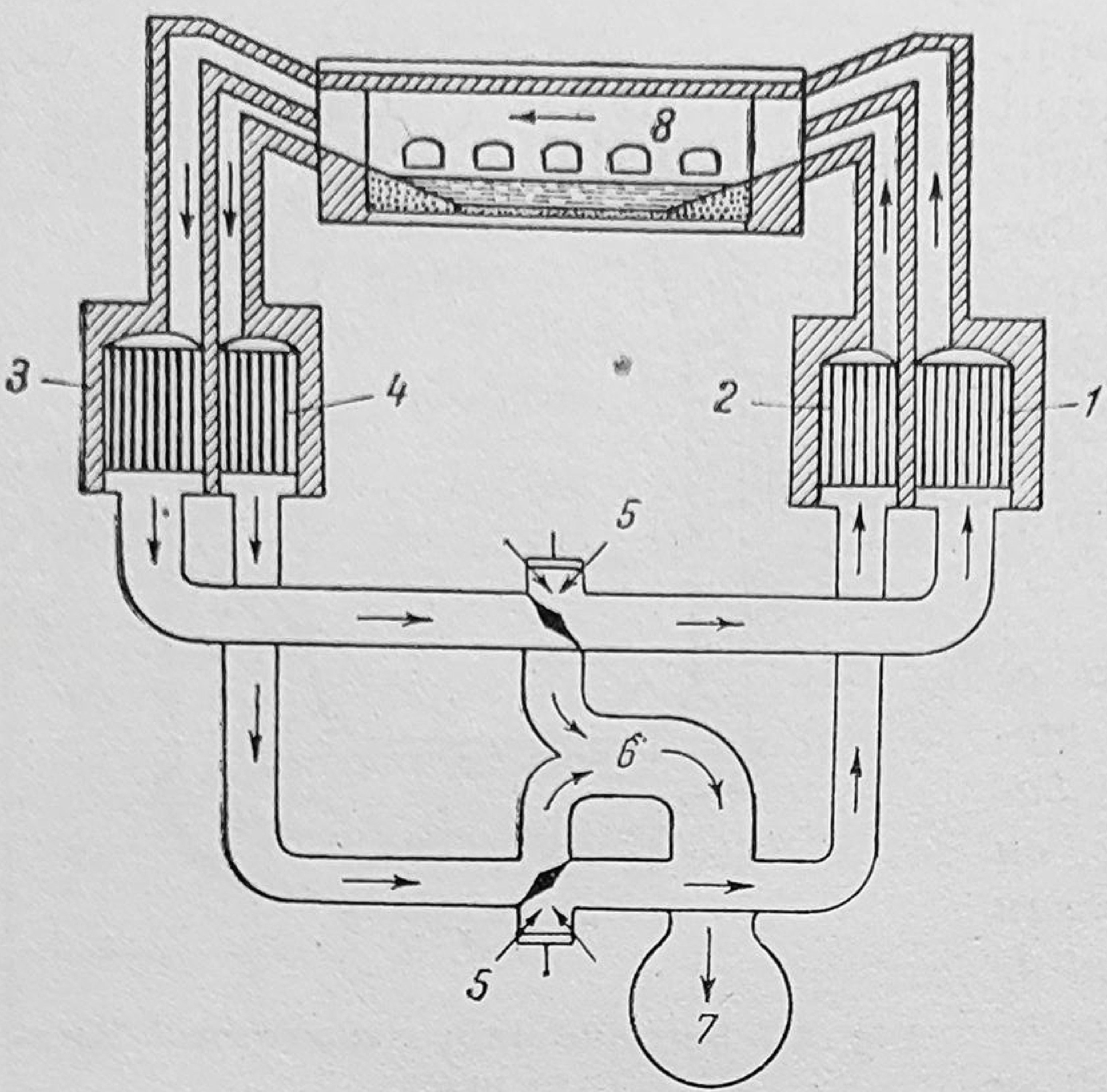


Fig. 4.8 Schema de funcționare a cuptorului Siemens-Martin:
1, 2, 3, 4 — camere regeneratoare; *5* — gaze de combustie; *6* — gaze arse; *7* — coș; *8* — cuptor.

Obținerea oțelului în cuptoare electrice

La elaborarea oțelului se pot folosi cu succes și *cuptoarele electrice cu arc sau inducție*. Operația este însoțită de procese de oxidare în cazul încărcăturilor ce conțin elemente dăunătoare sau fără procese de oxidare în cazul încărcăturilor cu compoziție chimică apropiată de a oțelului. În primul caz, în cuptor se introduc pe lîngă fontă, fier vechi, minereu de fier, fondanți (CaO, CaF_2, SiO_2) și dezoxidanți (feroaliaje, Al, cocs). Oxizii de fier oxidează impuritățile la SiO_2, MnO, P_2O_5 ce sînt apoi trecute în zgură.

Cupelația

Cupelația este un *procedeu pirometalurgic de separare a metalelor nobile* (*Au, Ag*) *de impuritățile însoțitoare, prin oxidare sub acțiunea aerului cald*. Materialul impur, de exemplu plumb-argentifer, se așează pe o cupelă, o vatră formată dintr-un material refractar poros, cum este amestecul de marnă și cenușă de oase. Asupra cupelei se administrează tangențial un curent de aer fierbinte în prezența unui mare exces de aer, ce imprimă masei metalice topite o mișcare circulară (fig. 4—9). Toate metalele de pe cupelă în afară de Au și Ag se oxidează, o parte fiind antrenate de curentul de aer, o altă parte sînt absorbite în pereții cupelei iar restul se îndepărtează cu zgura ce plutește deasupra metalului topit.

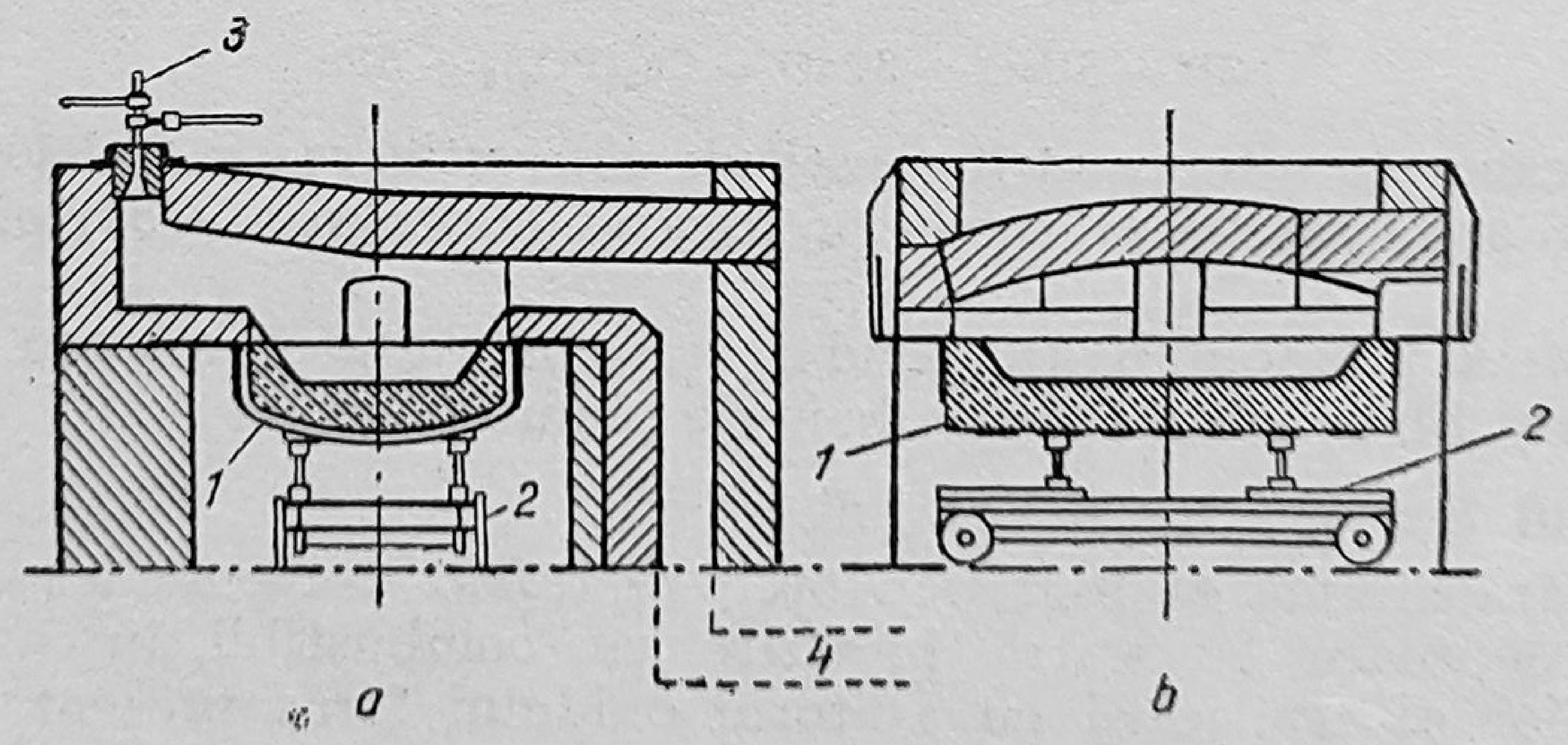


Fig. 4.9 Secțiune printr-un cuptor de cupelație:
a — longitudinală; *b* — transversală; *1* — vatră; *2* — vagonet; *3* — injector cu păcură; *4* — gaze de ardere.

4.5.1.2. DEZOXIDAREA

Aşa cum rezultă metalele în procesele pirometalurgice, conţin o cantitate oarecare de oxigen în soluţie, fiind totodată impurificate cu proprii lor oxizi. Adăugînd substanţe mai avide de oxigen decît metalul gazdă, oxidul metalic se reduce, iar noul oxid format se ridică la suprafaţă în zgură putînd fi îndepărtat.

Dezoxidarea oţelului

În cursul elaborării oţelului, odată cu scăderea conţinutului de carbon, creşte conţinutul de oxigen, respectiv de oxid feros în baia metalică. *Dezoxidarea* se realizează prin două procede ce se aplică succesiv : *procedeul difuziunii şi al precipitării.*

Micşorarea conţinutului de oxigen şi oxid feros în procedeul difuziunii se obţine prin intermediul zgurilor conţinînd substanţe cu mare afinitate pentru oxigen, cum sînt cocsul, ferosiliciul, aluminiul şi altele. Deoarece oxigenul este solubil atît în zgură cît şi în oţel, el se repartizează între ele conform raportului ce defineşte constanta de repartiţie K_0 :

$$K_{(O)} = \frac{a_{(O)}}{a_{[O]}} = \frac{\gamma_{(O)} \cdot (O)}{\gamma_{[O]} \cdot [O]} = f(T), \qquad (4-142)$$

unde: $a_{(O)}$ este activitatea oxigenului în zgură ; $a_{[O]}$ — activitatea oxigenului în oţel lichid ; $\gamma_{(O)}$ — coeficientul de activitate al oxigenului în zgură ; $\gamma_{[O]}$ — coeficientul de activitate al oxigenului în oţel lichid ; (O) — conţinutul de oxigen sub formă de FeO în zgură ; [O] — conţinutul de oxigen în oţel lichid.

În cazul $\gamma_{[O]} \sim 1$:

$$K_0 \cong \frac{\gamma_{(O)} \cdot (O)}{[O]} \quad \text{sau} \quad L_0 = \frac{K_0}{\gamma_{(O)}} = \frac{(O)}{[O]}, \qquad (4-143)$$

unde L_0 este raportul de repartiţie.

De aceea, micşorîndu-se conţinutul de oxigen în zgură, pentru menţinerea constantă a raportului de repartiţie, scade conţinutul de oxigen în oţel prin difuzarea lui din baie în zgură, producîndu-se dezoxidarea.

Procedeul precipitării constă din introducerea dezoxidanţilor în oţelul lichid conform reacţiei :

$$[O] + [D] \rightleftharpoons (DO) \qquad (4-144)$$

unde: [O] este oxigenul dizolvat în oţel; [D] — elementul dezoxidant, (DO) — oxidul elementului dezoxidant. Constanta de echilibru a reacţiei este :

$$K_D = \frac{a_{DO}}{a_O \cdot a_D} = \frac{\gamma_{(DO)} \cdot (DO)}{\gamma_{(O)} \cdot [O] \cdot \gamma_{[D]} \cdot [D]} = f(T). \qquad (4-145)$$

Dacă $a_{DO} = 1$, deci oxidul formează o fază pură, se poate deduce conţinutul minim de oxigen $[O]_D$ în echilibru cu elementul dezoxidant :

$$[O]_D = \frac{1}{K_D} \cdot \frac{1}{\gamma_{[O]} \cdot \gamma_{[D]} \cdot [D]}. \qquad (4-146)$$

Printre dezoxidanţii uzuali, cel mai utilizat este siliciul (ferosiliciul, silicomangan, silicocalciu, etc.) cu o putere de dezoxidare sensibil mai mare decît a manganului, cel mai slab dintre dezoxidanţi. Aluminiul (pulbere, feroaluminiu, etc.) deşi este un dezoxidant mai puternic decît siliciul, se foloseşte numai pentru completarea dezoxidării. Puterea de dezoxidare scade în ordinea :

$$Ca > Be > Zr > Al > Ti > B > Si > C > V > Mn > Cr.$$

Dezoxidarea metalelor şi aliajelor neferoase

În cazul metalelor şi aliajelor neferoase se utilizează dezoxidanţi insolubili (de suprafaţă) şi dezoxidanţi solubili.

Dezoxidanţii insolubili acţionează numai la suprafaţa de contact cu metalele şi aliajele şi nu se dizolvă în ele. Dintre aceştia amintim carbonul, carbura de calciu, borura de magneziu şi zgura borică pe bază de B_2O_3. De exemplu, la tratarea cuprului au loc următoarele reacţii :

$$Cu_2O + C = 2Cu + CO \qquad (4-147)$$

$$3Cu_2O + CaC_2 = CaO + 2CO + 6Cu \qquad (4-148)$$

Dezoxidanţii solubili acţionează mai eficient decît cei solubili, dar prezintă dezavantajul că impurifică metalul cu elementul dezoxidant sau cu oxidul lui. Aceştia pot fi gazoşi (H_2, CO, CH_4) sau solizi (P, Li, Ca, Mg, Al, Ti, Mn, Zn, Cr). Fosforul se utilizează ca prealiaj cu 7—8,5% P, reacţia de dezoxidare fiind :

$$5Cu_2O + 2P = 10Cu + P_2O_5 \qquad (4-149)$$

4.5.1.3. LICVAŢIA

Procesul de separare a unui component dintr-un amestec solid, aliaj, etc, prin încălzire treptată pînă la topirea lui se numeşte *licvaţie*. De exemplu pentru rafinarea plumbului brut, acesta se încălzeşte la o temperatură cu ceva mai mare decît a plumbului pur (340—360°C). Plumbul din amestec se topeşte scurgîndu-se printre cristalele de impurităţi (Cu, Zn, Sb, ...) care avînd puncte de topire mai ridicate, rămîn în stare solidă şi se ridică la suprafaţa băii, putînd fi îndepărtate cu uşurinţă.

4.5.1.4. SEGREGAŢIA

Procesul de cristalizare fracţionată a metalelor topite prin răcire selectivă, plecînd de la o temperatură înaltă, se numeşte *segregaţie*. Pe această cale se extrag Au şi Ag din plumb prin *patinsonare* sau prin *procedeul* Parkes.

Procedeul patinsonării (Patinson) se bazează pe faptul că argintul şi plumbul nu sînt solubili în starea solidă. De aceea, răcind un aliaj topit de Pb + Ag, se vor separa continuu cristale de plumb curat, ce se adună deasupra topiturii, de unde se îndepărtează. Continuînd răcirea, la temperatura de 304°C, se separă un eutectic cu 2,5% Ag şi 97,5% Pb, ce se prelucrează ulterior prin cupelare.

Procedeul Parkes. Adăugînd plumbului brut topit mici cantităţi de zinc metalic (1—2%) şi scoborînd temperatura sub cea de topire a zincului (935°C), la suprafaţa plumbului topit se separă o crustă de zinc, în care se colectează cea mai mare parte a aurului şi argintului. În realitate se obţin combinaţii intermetalice de tipul ZnAu, $AuZn_3$, Ag_2Zn_5, insolubile în plumb care se îndepărtează şi se supun cupelării.

4.5.1.5. DILUAREA

În unele cazuri, pentru a micşora conţinutul de impurităţi al unui metal, se procedează la amestecarea metalului impurificat cu cantităţi calculate de metal pur. Alteori *diluarea* se foloseşte pentru extragerea unui element valoros, aflat în concentraţii mici într-o masă metalică. De exemplu prin iradierea toriului cu neutroni rezultă ^{233}U, material fisionabil foarte valoros. Pentru extragerea lui din masa de toriu, se adaugă topiturii bismut topit, astfel ca în topitură concentraţia toriului să ajungă la 5%. Se încălzeşte totul la 850°C, apoi se răceşte la 350°C pentru separarea fazelor. Toriul sub formă de bismutură de toriu se separă în bismutul topit, iar ^{233}U rămîne în faza solidă.

4.5.2. **METODE DE RAFINARE**

Tehnica modernă foloseşte din ce în ce mai mult metale ce pot atinge puritatea de 99,999 pînă la 99,9999999% mai ales în domeniul electronic şi nuclear. Pentru obţinerea unor metale cu asemenea purităţi se procedează la *rafinarea* lor prin diverse metode uneori fiind necesară repetarea de mai multe ori, sau combinarea lor. Dintre metodele de rafinare, cele mai utilizate sînt: *electroliza cu anod solubil, disocierea termică, disproporţionarea, topirea zonară, distilarea în vid* şi altele.

4.5.2.1. RAFINAREA ELECTROLITICĂ

Introducînd un metal brut în soluţia ionilor săi astfel ca el să constituie anodul, în procesul de oxidare electrolitică se va produce dizolvarea şi trecerea lui în soluţie, iar la catod pe o foiţă pură din metalul respectiv va avea loc electrodepunerea metalului pur. Dizolvarea anodică, întocmai ca şi depunerea catodică, nu este un proces complet reversibil. De aceea, pentru dizolvarea metalului, potenţialul anodic trebuie să fie mai pozitiv decît cel de echilibru, respectiv să aibă loc o anumită polarizare, datorită existenţei unei supratensiuni de dizolvare a metalelor.

Dizolvînd anodic un metal ce poate forma cationi în diferite stări de oxidare, de exemplu cationi M^{n_1+} şi M^{n_2+} unde n_1 este valenţa inferioară şi n_2 cea superioară, între ionii din soluţie se stabileşte echilibrul:

$$n_1M^{n_2+} + (n_2 - n_1)M \rightleftharpoons n_2M^{n_1+} \qquad (4-150)$$

Notînd cu ε_1, ε_2 şi ε_3 potenţialele normale ale proceselor,

$$M \rightleftharpoons M^{n_1+} + n_1e^- \ldots \varepsilon_1 \tag{4-151}$$

$$M \rightleftharpoons M^{n_2+} + n_2e^- \ldots \varepsilon_2 \tag{4-152}$$

$$M^{n_1+} \rightleftharpoons M^{n_2+} + (n_2 - n_1)e^- \ldots \varepsilon_3 \tag{4-153}$$

se obţine regula lui Luther,

$$\varepsilon_2 = \frac{n_1\varepsilon_1(n_2 - n_1)\,\varepsilon_3}{n_2}, \tag{4-154}$$

conform căreia valoarea potenţialului de formare a ionilor de valenţă superioară ε_2 este situat între valorile potenţialului de formare a ionilor de valenţă inferoară ε_1 şi ale potenţialului de trecere de la valenţa inferioară la cea superioară ε_3.

Echilibrul se deplasează de la dreapta spre stînga formînd ioni de valenţă superioară în cazul elementelor care în electrolit trec în ioni cu structură octetică a învelişului electronic, analog cu structura atomilor de gaze rare, cum sînt: Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Te, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg. Invers, echilibrul se deplasează de la stînga spre dreapta în cazul elementelor tranziţionale Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh, Os, Ir, etc. cu structură saturată a învelişurilor electronice, formînd ioni de valenţă inferioară.

La dizolvarea anodică a aliajelor, trecerea elementelor în soluţie depinde de polarizarea anodică: în cazul unei polarizări mici, amestecurile electropozitive trec în resturile anodice, iar la valori mari ale polarizării anodice, amestecurile electropozitive trec în soluţie, metalul anodului neputînd scoate din soluţie aceşti ioni.

În procesul de dizolvare anodică, în multe cazuri se produce pasivitatea anodului în urma acoperirii cu pelicule de combinaţii chimice ori cu un strat de soluţie saturată. Pentru înlăturarea ei se utilizează acizi minerali sau se introduc ioni de clor în baia electrolitică.

Rafinarea cuprului

Anozii de cupru afinat termic cu 98—99% Cu se introduc în electrolizoare formate din căzi de lemn sau beton, căptuşite cu tablă de plumb sau material plastic (fig. 4—10). Catozii sînt constituiţi din foiţe de cupru electrolitic, iar electrolitul, o soluţie de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (120—180 g/l) şi H_2SO_4 (150—220 g/l). Dintre impurităţi, metalele nenobile cu potenţiale de oxidare relativ mari: Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Sn, Pb, Cr, Cd trec în soluţie sub formă de sulfaţi. Metalele nobile Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Os, compuşii Cu(I) şi produşii de electroliză ai Sb şi Bi se depun sub formă de nămol la fundul celulei. Rafinarea cuprului are loc conform următoarelor reacţii:

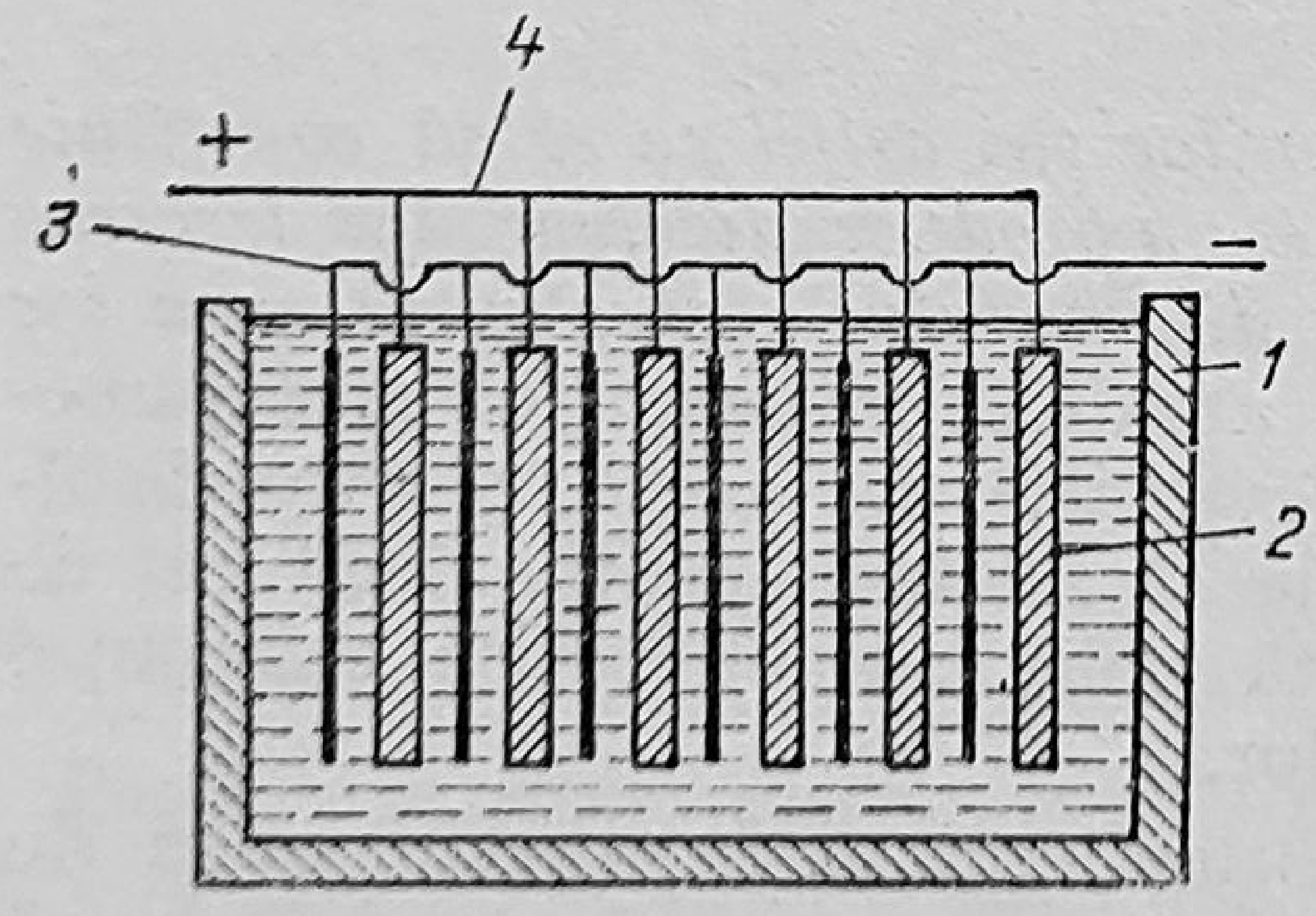


Fig. 4.10 Secţiune printr-o celulă de electroliză cu anod solubil după metoda multiplă:
1 — electrolizor; 2 — electrolit; 3 — catozi; 4 — anozi.

— ionizarea în soluție:

$$CuSO_4 \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-} \qquad (4-155)$$

$$2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2OH^- \qquad (4-156)$$

— procese electrolitice:

$$\textit{la catod:}\ Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad (4-157)$$

$$\textit{la anod:}\ 2OH^- + 2e^- \rightarrow 2OH \rightarrow 1/2O_2 + H_2O \qquad (4-158)$$

$$Cu + H_2SO_4 + 1/2O_2 \rightarrow CuSO_4 + H_2O \qquad (4-159)$$

După cum se vede, la anod oxigenul rezultat precum și H_2SO_4 din electrolit, dizolvă cuprul brut supus rafinării.

Rafinarea argintului

Aliajul anodic conține 95—97% Ag, iar catodul este format din argint electrolitic. Rafinarea se efectuează numai în soluții de $AgNO_3$ de concentrație mică 10—17 g/l Ag în prezență de HNO_3 1% și $NaNO_3$ 10% spre a mări densitatea curentului. Dintre impurități Cu, Fe, Ni, Zn, parțial Bi și Pb trec în soluție, iar Au, metalele platinice, Se, Te, Sn, parțial Pb sub formă de PbO_2 și Bi ca hidroxid, trec în nămol.

Rafinarea aurului

Rafinarea aurului se face în instalații mici și anume în electrolizoare de porțelan de 10—20 l încălzite în exterior cu apă la 60—70°C. Electrolitul este format numai din soluții de cloruri ce conțin 50—60 g/l Au și 60—120 g/l HCl.

Rafinarea aluminiului

Aluminiul nu se poate rafina în soluții apoase, ci în topituri conținînd ioni electropozitivi mai activi decît Al^{3+}. O topitură ușor fuzibilă (700—750°C) are compoziția AlF_3 23% + NaF 17% + BaO_2 60%. În calitate de anod se utilizează aliaje cu 99,8% Al iar de catod, aluminiu electrolitic, electrolizorul fiind căptușit cu material refractar.

4.5.2.2. DISOCIEREA TERMICĂ A COMBINAȚIILOR CHIMICE

După cum s-a arătat în capitolul 4.3, prin disociere termică, unele combinații chimice pot fi utilizate la prepararea metalelor active și de înaltă puritate. Dintre acestea, prezintă interes în mod deosebit iodurile volatile și carbonilii metalici.

Disocierea termică a iodurilor volatile (*procedeul* van Arkel și De Boer)

Procedeul van Arkel și De Boer, se aplică iodurilor metalice volatile, disociabile la temperaturi inferioare celor de topire a metalelor componente, cum sînt: TiI_4, ZrI_4, HfI_4, ThI_4, VI_2, NbI_5, LaI_3, conform reacției generale:

$$MI_4 \rightleftharpoons M + 2I_2 \qquad (4-160)$$

Metalul supus rafinării se amestecă cu iod şi se introduce într-un vas de sticlă Pyrex vidat (fig. 4—11). Încălzind din exterior aparatul montat într-un cuptor electric, se formează iodura respectivă care se volatilizează în spaţiul din vasul de sticlă. Venind în contact cu filamentul de wolfram dispus în interiorul vasului şi încălzit electric la 900—2 000°C, iodura metalică disociază depunînd metalul pe filament, iar vaporii de iod reacţionează cu o nouă cantitate de metal. Procesul se repetă pînă la consumarea întregii cantităţi de metal supus rafinării.

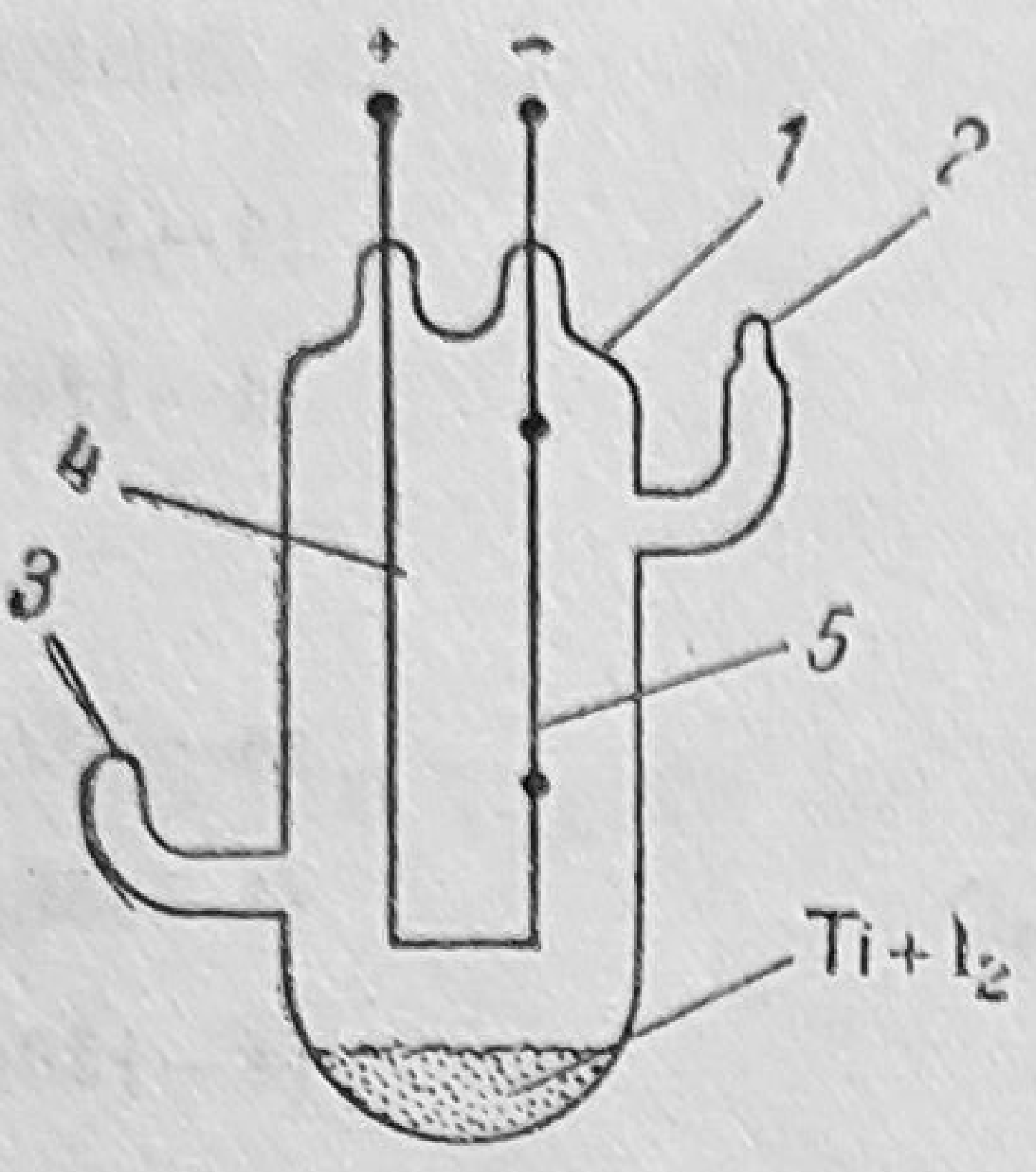


Fig. 4.11 Instalaţie pentru disocierea termică a iodurilor metalice;

1 — vas de sticlă Pyrex; 2 — dispozitiv de vid; 3 — alimentare; 4 — bară de wolfram; 5 — fir de wolfram.

Disocierea termică a metalcarbonililor

Un procedeu deosebit de valoros utilizat în scopul rafinării unor metale tranziţionale, se bazează pe transformarea lor în metalcarbonili, compuşi capabili să furnizeze prin descompunere termică pulberi metalice fine şi foarte active. De exemplu, pentru rafinarea nichelului brut, după ce se transformă în $Ni(CO)_4$, compus uşor volatil, acesta se trece la 200°C peste un material ceramic, unde prin disociere depune nichel metalic foarte pur.

4.5.2.3. TOPIREA ZONARĂ

În realitate *topirea zonară* este o veritabilă *extracţie solid-lichid ce constă din topirea unei zone dintr-o bară sau lingou metalic şi deplasarea lentă a ei de-a lungul metalului, astfel ca în permanenţă să coexiste o fază solidă şi una lichidă* (fig. 4—12). Coeficientul de repartiţie K_0 este dat de raportul dintre concentraţia impurităţilor în faza solidă (C_s) şi cea în fază lichidă (C_l):

$$K_0 = \frac{C_s}{C_l}, \qquad (4-161)$$

şi în funcţie de valorile lui, deosebim două cazuri importante:

— $K_0 < 1$, cînd impuritatea conţinută creşte temperatura de topire şi se acumulează în faza lichidă fiind adusă în zona topită la capătul opus direcţiei de antrenare a barei;

— $K_0 > 1$, cînd impuritatea conţinută creşte temperatura de solidificare a metalului gazdă. În acest caz, ea se acumulează în faza solidă, spre capătul barei în direcţia mişcării.

Pentru cazul ideal, concentraţia impurităţilor (C_s) în orice punct al fazei solide este dată de relaţia:

$$C_s = K_0 C_M (1 - x)^{K_0 - 1} \qquad (4-162)$$

unde: K_0 este coeficientul de echilibru de repartiţie, C_M — concentraţia iniţială a impurităţii în topitură şi x — fracţiunea de volum de topitură solidificată.

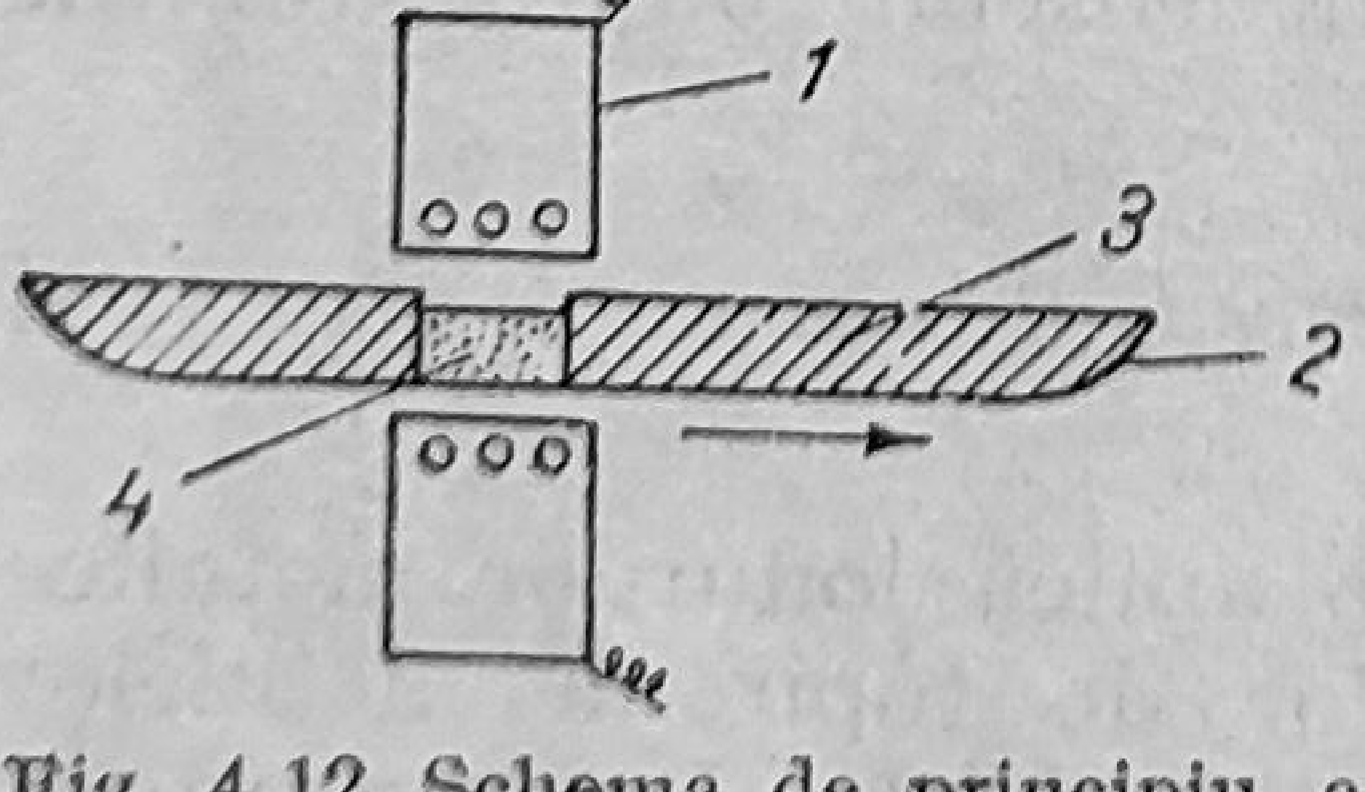


Fig. 4.12 Schema de principiu a instalaţiei de topire zonară:

1 — cuptor electric; 2 — nacelă mobilă; 3 — metalul supus rafinării; 4 — zonă topită.

În condiții reale se lucrează cu coeficientul efectiv de repartiție al impurităților (K_{ef}) a cărui valoare este dată de relația:

$$K_{ef} = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0)\,e^{-v_c \cdot \delta / D}} \qquad (4-163$$

unde: v_c este viteza de creștere a cristalului; δ — grosimea stratului de difuziune și D — coeficientul de difuziune.

După cîteva treceri a zonei topite în lungul lingoului, concentrația impurității (C_s) în faza solidă este dată de relația:

$$\frac{C_s}{C_M} = 1 - (1 - K_0)\,e^{-K_0 x / L} \qquad (4-164)$$

unde L este lungimea zonei topite iar x — distanța de la capătul barei.

Pe această cale se purifică Be, Al, Ga, Ge, Sn, Pb, Bi, Sb, Ti, Zr, W, Re, Fe, Co și alte elemente. Pentru a evita supraîncălzirea, topirea zonei înguste se realizează cu ajutorul curenților de înaltă frecvență. Operațiunea se execută în nacele confecționate din grafit, SiO_2, Al_2O_3 sau BeO de înaltă puritate.

Topirea zonară se folosește și la purificarea a numeroși compuși chimici, ca de exemplu: $GaCl_3$, $InCl_3$, $PbCl_4$, $SnCl_4$, etc., din care ulterior se obțin metale extrapure.

4.5.2.4. DISPROPORȚIONAREA

Halogenurile unor metale, printre care se numără Al, Ga, In, Ge, Zr și altele, încălzite la temperaturi înalte în amestec cu pulbere a metalului respectiv, se transformă în subhalogenuri, a căror stabilitate scade prin scoborîrea temperaturii, descompunîndu-se cu separare de metal extrapur. De exemplu:

$$2AlCl_3 + Al \rightleftharpoons 3AlCl_2 \qquad (4-165)$$

$$ZrCl_4 + Zr \rightleftharpoons 2ZrCl_2 \qquad (4-166)$$

4.5.2.5. DISTILAREA

Metalele cu puncte de fierbere relativ joase, cum sînt: Hg (357°C), Na (883°C), K (776°C), Rb (713°C), Cs (690°C) și altele se purifică adesea prin distilare. Operația se execută în vid sau în atmosferă de gaz inert, în coloane asemănătoare cu cele întrebuințate în industria chimică.

Pe această cale zincul se rafinează industrial, obținîndu-se un produs de puritate 99,999%. În tabela 4—10 se dau cîteva exemple de metale rafinabile prin distilare în vid.

Tabela 4—10

Exemple de metale ce pot fi separate prin distilare

Metalul supus distilării	*Temperatura de distilare în vid, °C*
Cs	300
Mg	750—800
Ca	850
Sr	800
Ba	800

5

PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI CHIMICE ALE METALELOR

5.1. PROPRIETĂŢI CARACTERISTICE METALELOR

În stare solidă sau lichidă, metalele au unele însușiri comune, caracteristice cum sînt : *culoarea, luciul metalic* și *opacitatea.*

5.1.1. CULOAREA

Compacte sub formă de blocuri, plăci, foiţe şi fire, metalele din grupele principale au *culoare* alb-argintie cu cîteva excepţii : Cs (alb-aurie), Be (cenușiu deschis), Ga (alb-argintiu cu nuanţe albăstrui), Tl (alb cu nuanţe cenușiu-albăstrui), Ge (alb-cenușiu), α-Sn (cenușiu), Pb (alb cu reflexe albăstrui), Bi (alb cu reflexe roz). Metalele tranziţionale, de asemenea au culoare alb-argintie, uneori alb-cenușie (Sc, Y, V, Cr) sau cenușiu-argintie (Tc, Fe, Co, Ni), singurele metale intens colorate fiind : Cu (roșu-arămiu) și Au (galben-auriu).

Culorile de la alb-argintiu la cenușiu, se datoresc faptului că metalele absorb integral toate radiaţiile din domeniul spectrului vizibil. Numai Cu și Au absorb mai puternic, primul lumina verde, iar al doilea lumina albastră.

Pulverulente, majoritatea metalelor au culoare cenușiu-închisă sau neagră (Fe, Re, Mo, Pt, Pd, Os, Ir și altele), Mg și Al fiind capabile să-şi păstreze culoarea alb-argintie și sub formă de pulberi, iar Au și Cu au culoarea galben-aurie, respectiv roşietică-neagră.

5.1.2. LUCIUL METALIC

În general, metalele în stare compactă, cu suprafaţă netedă și neoxidată reflectă puternic lumina de pe suprafaţa lor, fapt ce le conferă *luciu metalic* caracteristic, conservabil în timp la Au, Ag, Ni, Cr, Sn, Al, Mg și Cu. Elementele alcaline, alcalino-pămîntoase, precum și Pb, Tl, Sc, Y, La și Zn posedă luciu metalic numai în tăietură proaspătă, Mg și Al chiar și sub formă de pulberi.

5.1.3. OPACITATEA

Lipsite de transparență față de radiațiile luminoase, metalele se prezintă *opace*. Fenomenul se datorește structurii metalice caracteristice, structură ce permite electronilor valențiali de pe nivelele benzilor de energie să absoarbă toată energia luminoasă și să o transforme în energie calorică.

5.2. PROPRIETĂȚI MECANICE

Cele mai importante *proprietăți mecanice* ale metalelor sînt: *duritatea* și *capacitatea de prelucrare sub presiune.*

5.2.1. DURITATEA

Prin *duritate* se înțelege *rezistența opusă de un corp la zgîriere sau la pătrunderea unui material și se exprimă convențional cu valori de la 1—10 în scara mineralogică a lui* Mohs (tabela 5—1) sau *în unități* Brinell în kg/mm². Urmărind variația durității în funcție de numărul atomic *Z*, se constată că în grupele principale valoarea ei scade de sus în jos iar în perioade, crește cu numărul atomic pînă la elementele din grupa VIII-a, apoi scade în grupele I*B* și II*B*. Cele mai dure metale sînt: Re (7,4) și Os (7,0) urmate de Be(6,7), Ir(6,5), Pt(4,3) ș.a.m.d. Metalul cu duritatea cea mai mică este Cs(0,2), după care se încriu: Rb(0,3), Na(0,4), K(0,5), Li(0,6) . . .

5.2.2. CAPACITATEA DE PRELUCRARE SUB PRESIUNE

Capacitatea de prelucrare sub presiune a metalelor depinde de: *plasticitate, maleabilitate, ductilitate și tenacitate.*

Plasticitatea

Proprietatea metalelor de a fi prelucrate fără a se fisura sau sfărîma, păstrîndu-și deformația și după încetarea acțiunii forțelor exterioare, se numește *plasticitate*. Dintre metale, aurul este cel mai plastic, pe locurile următoare situîndu-se Ag, Pt, Mg, Al, Pb, Sn, Nb, Ta, Hf și Cu. Un număr redus de metale nu pot fi prelucrate sub presiune fiind foarte casante: Ti, Cr, α-Mn, Zn tehnic, Ge, Zr, Sb, Ru, Os, Ir, U (impur). În schimb Sr, In, Tl, Mn, Mo, Fe, Co, Ni, Th, U (pur) și altele, au o plasticitate bună.

Maleabilitatea

Maleabilitatea este *proprietatea metalelor și aliajelor de a fi prelucrate în foi subțiri în procesul de laminare*. Din acest punct de vedere se remarcă Au, Ag, Al, Pt, Cu, Ni și Ta capabile să fie prelucrate în foițe de ordinul micronilor după cum urmează:

Au	0,08 μ	Al	0,6 μ	Cu	2,6 μ	Ta	40 μ
Ag	0,1 μ	Pt	2,5μ	Ni	20 μ		

De asemenea sînt destul de maleabile și se laminează ușor la rece: Mg,Sr, Be, La, Tl, Ti, Zr, Hf, Sn, Pb, Nb, Ta, Mo, Fe, Ca, Pd, Ir și Th.

La cald, zincul este maleabil și se laminează între 100—150°C, rodiul între 800—900°C, iar bismutul poate fi presat între 30—250°C. Galiul aproape nu este de loc maleabil, iar beriliul nu se poate lamina, deși nu este casant.

Tabela 5—1

Duritatea și densitatea metalelor

Li 0,6 0,53	Be 6,7 1,86														
Na 0,4 0,97	Mg 2,5 1,74	← Duritatea în scara Mohs → ← Densitatea în g · cm^{-3} →										Al 2,6 2,7			
K 0,5 0,86	Ca 2,3 1,54	Sc 3,1	Ti 4,0 4,50	V 6,0 6,3	Cr 5,0 7,1	Mn 5,6 7,4	Fe 4,5 7,9	Co 5,5 8,7	Ni 5,0 8,9	Cu 2,5 8,96	Zn 2,5 7,1	Ga 2—3 5,93	Ge 6,3 5,35		
Rb 0,3 1,53	Sr 1,8 2,60	Y 4,34	Zr 6,7 6,53	Nb 6,0 8,4	Mo 5,5 10,4	Tc — 11,5	Ru 6,5 12,2	Rh 6,0 12,4	Pd 4,8 12,0	Ag 2,7 10,5	Cd 2,0 8,6	In 1,1—1,2 7,29	Sn 1,5—1,8 5,7	Sb 3,3 6,62	
Cs 0,2 1,90	Ba 3,0 3,70	La 6,2	Hf 13,07	Ta 6,0 16,6	W 4,5 19,3	Re 7,4 20,5	Os 7,0 22,6	Ir 6,5 22,5	Pt 4,3 21,4	Au 2,5 19,3	Hg 1,5* 13,6	Tl 1,5 11,85	Pb 1,5 11,34	Bi 2,1—2,5 9,84	Po 9,5

* la —182 °C

Ductilitatea

Proprietatea unor corpuri, mai ales metale, de a fi trase în fire prin procesul de trefilare se numește *ductilitate*, cele mai ductile metale fiind Au, Ag, Pt, Ni și Ta. Astfel dintr-un gram de Au sau Ag se pot trage fire în lungime de 2 000 m, respectiv 1 800 m iar prin trefilarea Ni, Pt sau Ta, rezultă fire cu diametrul de 0,01; 0,015 respectiv 0,03 mm. Mo, Zr, Nb, Co, Fe, Cu, Al, Sr, La, Th și U se pot trage foarte bine în fire, spre deosebire de rodiul pur trefilabil între 800—900°C. Un număr mic de metale și anume Be, In, Pb, Tl și Ti nu se pot trage în fire, iar Sn este foarte greu trefilabil.

Tenacitatea

Rezistența la rupere a unui fir metalic cu o anumită secțiune sub acțiunea unei forțe de tracțiune, definește *tenacitatea* și ea se exprimă în kg/mm². De exemplu: W($\Phi = 0{,}125$ mm) $= 22 - 34$; Mo ($\Phi = 0{,}00041$ mm) $= 250$; etc. Cea mai mare rezistență la rupere revine în ordine descrescîndă: W, Mo, Ta, Zr, Nb, Ti, Th, Te, Co, Ni, Pd, Fe, Cu, Ag, Au, Al și altele, iar cea mai mică rezistență la repere o au Bi, Tl, Pb, In, Ga și Sn.

5.3. PROPRIETĂȚI FIZICE

5.3.1. PROPRIETĂȚI FIZICE NEPERIODICE

Proprietățile fizice structurale determinate de nucleele atomice cum sînt masa atomică, numărul atomic Z și spectrele de radiații X, sînt *proprietăți aperiodice*, în sistemul periodic al elementelor variind continuu.

Masa atomică

Masa atomică, adică *numărul indicînd de cîte ori masa unui atom este mai mare decît unitatea de masă atomică* (a 12-a parte din masa atomului de carbon) și în cazul metalelor la fel ca al celorlalte elemente, crește cu numărul atomic Z, respectiv în perioade crește de la stînga la dreapta, iar în grupe de sus în jos (tabela 1—1), cu excepția inversiunilor (Co-Ni, Th-Pa, etc.)

Spectrele de radiații X

Conform *legii lui* Moseley (1913) *rădăcina pătrată a frecvenței* ν *a unei linii din spectrul de radiații* X *corespunzător unui element, este funcție liniară de numărul atomic* Z *al acestuia*:

$$\nu = K(Z - \sigma)^2, \qquad (5-1)$$

unde: $K = 2{,}47 \cdot 10^{15}$ este o constantă de proporționalitate valabilă pentru toate seriile spectrului, iar σ-o constantă avînd o anumită valoare pentru toate liniile unei serii. În figura 5—1 se dă variația $\sqrt{\nu}$ în cazul liniei K_α în funcție de numărul atomic Z.

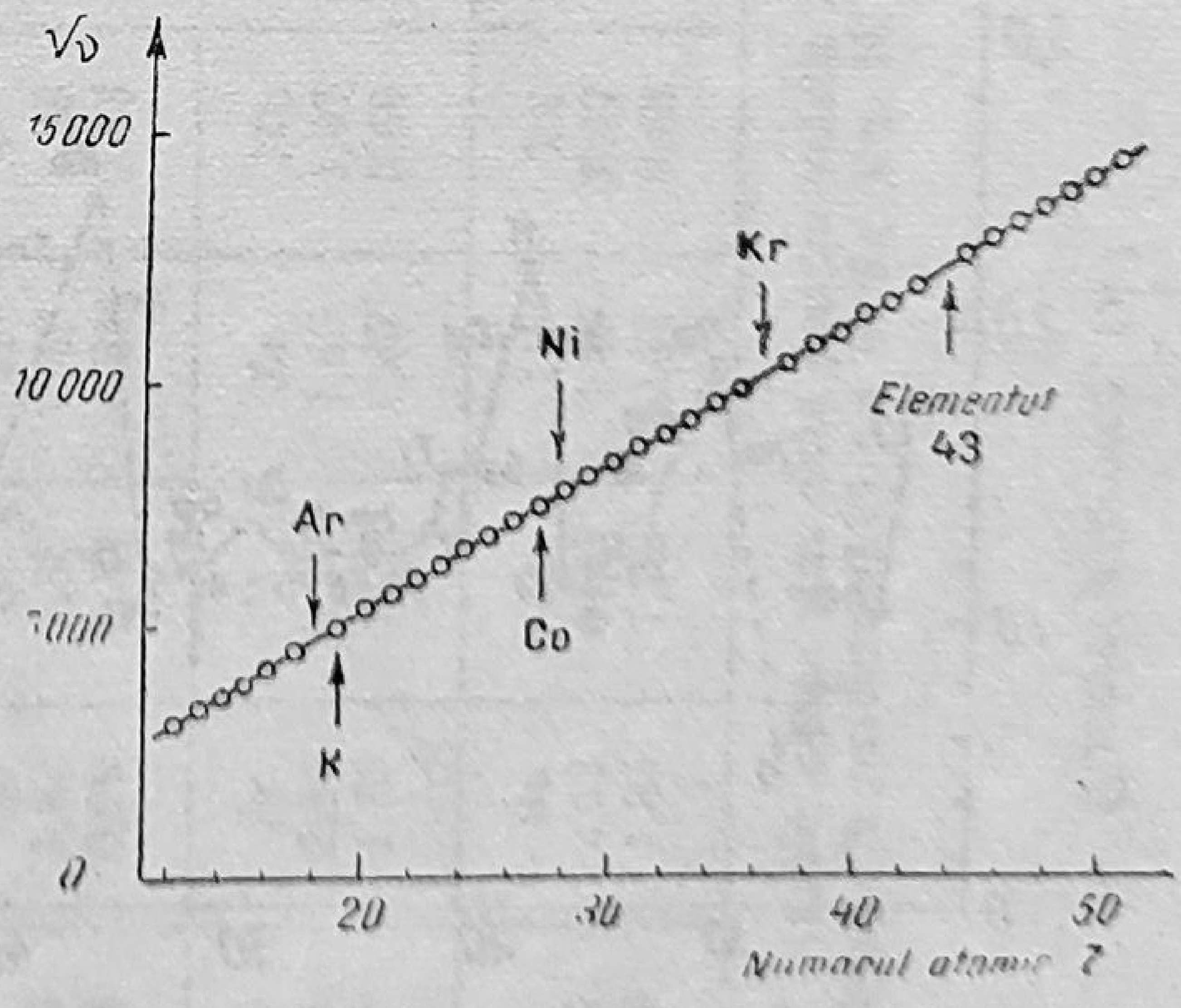


Fig. 5.1 Variația $\sqrt{\nu}$ în funcție de numărul atomic Z în cazul liniei K_α

5.3.2. PROPRIETĂŢI FIZICE PERIODICE

Toate proprietăţile fizice determinate de învelişul electronic al atomilor cum sînt : *volumele şi razele atomice, razele ionice, electronegativitatea, densitatea, punctele de topire şi de fierbere, conductibilităţile termice şi electrice, rezistivitatea* şi altele, *variază periodic.*

Volumele şi razele atomice

Între volumele şi razele atomice, există un paralelism, ele variind cu numărul atomic *Z*, respectiv cu greutăţile atomice (fig. 5—2 şi 5—3), cele mai mari valori fiind întîlnite la metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase. Îm opoziţie cu acestea, volumele şi razele atomice ale metalelor tranziţionale, au valori mici. În tabela 5—2 sînt trecute valorile razelor atomice ale metalelor.

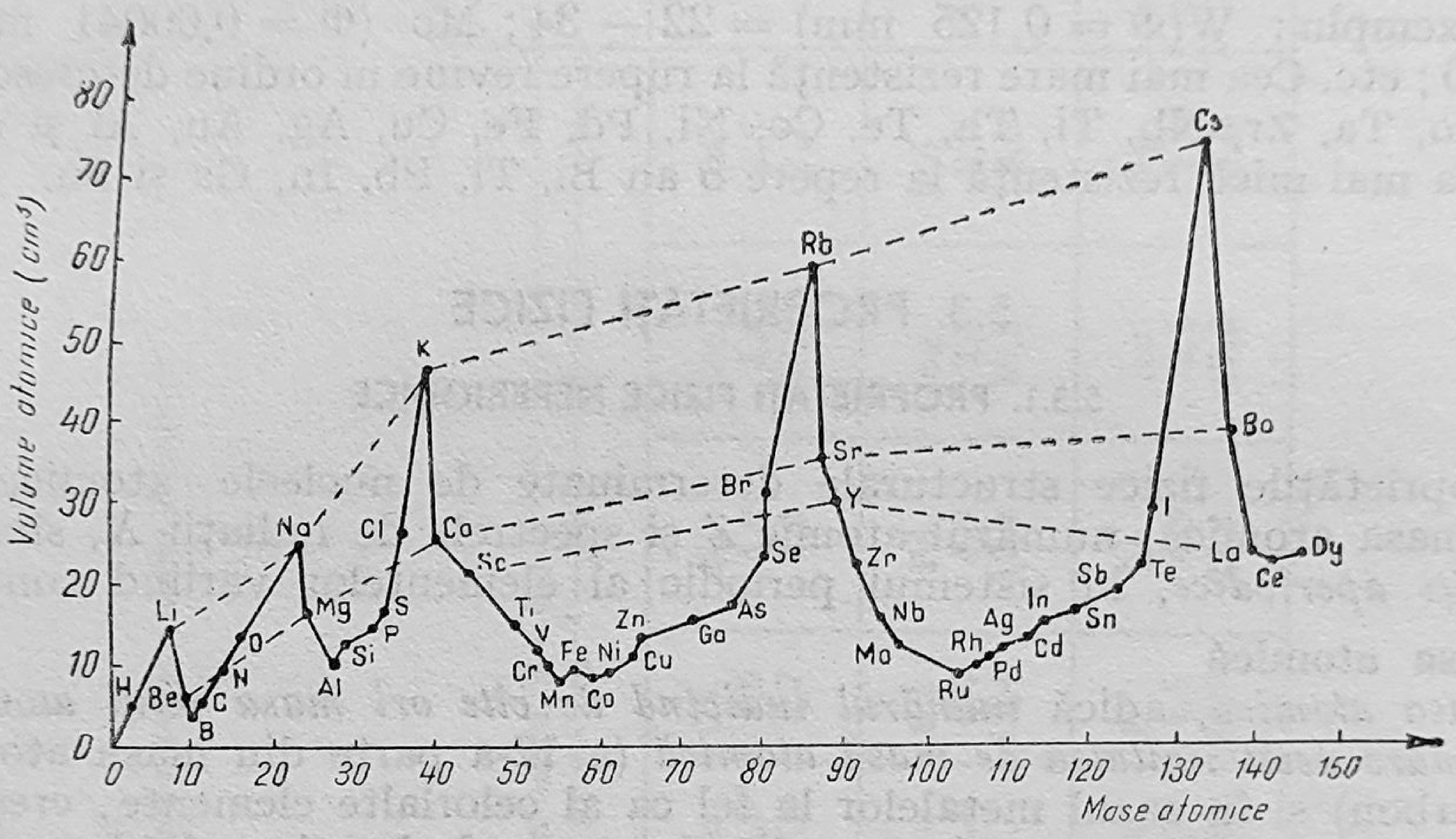


Fig. 5.2 Curba de variaţie a volumelor atomice în funcţie de masele atomice, după Lothar Mayer.

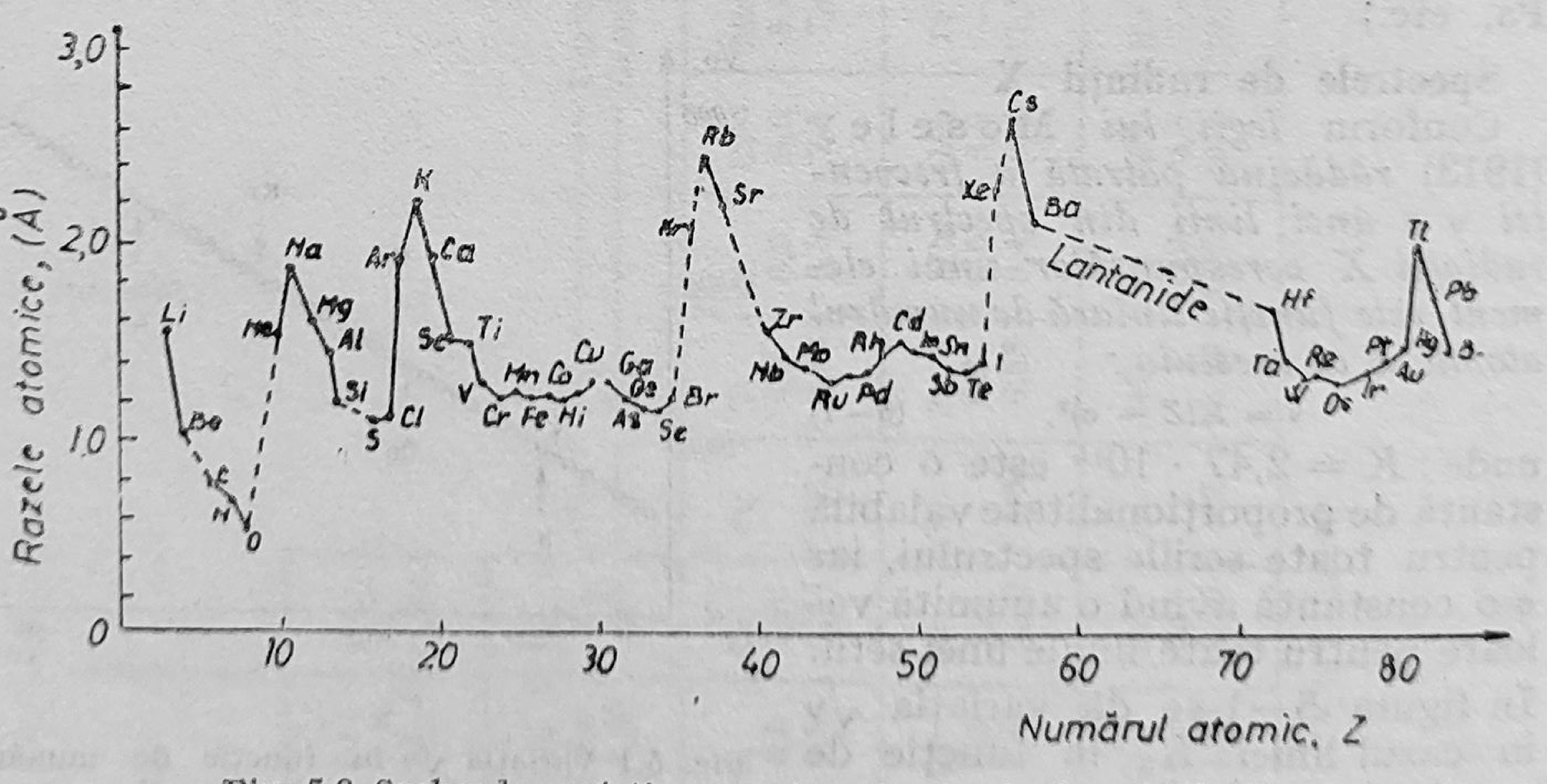


Fig. 5.3 Curba de variaţie a razelor atomice în funcţie de *Z*.

Tabela 5–2

Razele atomice după Pauling *și razele ionice după* Goldschmidt, Pauling *și* Ahrens

Li 1,55 0,60	Be 1,12 0,31														
Na 1,90 0,95	Mg 1,60 0,65	← Razele atomice în Å → ← Razele ionice în* Å →										Al 1,43 0,50			
K 2,35 1,33	Ca 1,97 0,99	Sc 1,65 0,83	Ti 1,47 0,64	V 1,35 0,40	Cr 1,29 0,52	Mn 1,28 0,46	Fe 1,26 0,82	Co 1,25 0,82	Ni 1,25 0,78	Cu 1,27 1,00	Zn 1,37 0,83	Ga 1,41 0,62	Ge 1,37 0,53		
Rb 2,48 1,48	Sr 2,16 1,13	Y 1,77 1,06	Zr 1,60 0,87	Nb 1,47 0,69	Mo 1,10 0,62	Tc 1,36 0,56	Ru 1,34 0,65	Rh 1,34 0,68	Pd 1,37 0,65	Ag 1,44 1,13	Cd 1,52 1,03	In 1,66 0,81	Sn 1,62 0,71	Sb 1,61 0,62	
Cs 2,67 1,69	Ba 2,22 1,35	La 1,88 1,22	Hf 1,59 0,84	Ta 1,47 0,68	W 1,41 0,68	Re 1,38 0,77	Os 1,35 0,67	Ir 1,36 0,66	Pt 1,39 0,65	Au 1,44 1,37	Hg 1,55 1,12	Tl 1,71 0,95	Pb 1,75 0,84	Bi 1,82 0,74	Po 1,76 1,02

* Razele ionice sînt date pentru stările de oxidare corespunzătoare cu numărul grupei cu excepția elementelor platinice la care s-a luat starea de oxidare (IV) iar la Fe, Co, Ni starea de oxidare (II).

Tabela 5–3

Energiile de ionizare ale metalelor, necesare îndepărtării primilor doi electroni

Li 5,39 75,62	Be 9,32 18,21														
Na 5,138 47,29	Mg 7,64 15,03	← Prima treaptă de ionizare, în eV → ← A doua treaptă de ionizare, în eV →										Al 5,98 18,82			
K 4,339 31,81	Ca 6,11 11,87	Sc 6,54 12,80	Ti 6,82 13,57	V 6,74 14,65	Cr 6,76 16,49	Mn 7,43 15,64	Fe 7,87 16,18	Co 7,86 17,05	Ni 7,63 18,15	Cu 7,72 20,29	Zn 9,39 17,96	Ga 6,00 20,51	Ge 7,88 15,93		
Rb 4,176 27,5	Sr 5,69 11,03	Y 6,38 12,23	Zr 6,84 13,13	Nb 6,88 14,32	Mo 7,10 16,15	Tc 7,28 15,26	Ru 7,36 16,76	Rh 7,46 18,07	Pd 8,33 19,42	Ag 7,57 21,48	Cd 8,99 16,90	In 5,79 18,86	Sn 7,34 14,63	Sb 8,64 16,5	
Cs 3,893 25,1	Ba 5,21 10,00	La 5,61 11,43	Hf 5,5 14,9	Ta 7,88 16,2	W 7,98 17,7	Re 7,87 16,6	Os 8,7 17,0	Ir 9,0 —	Pt 9,0 18,56	Au 9,22 20,05	Hg 10,43 18,75	Tl 6,11 20,45	Pb 7,42 15,03	Bi 8,00 16,68	Po 8,43

Energia de ionizare sau potențialul de ionizare

Energia minimă necesară pentru a extrage complet unul sau mai mulți electroni dintr-un atom și a forma un ion pozitiv se numește *energie de ionizare* și se exprimă în eV/atom sau în kcal · mol^{-1}.

$$M \rightarrow M^+ + e^- \qquad (5-2)$$

Energia consumată pentru extragerea celui de al doilea, respectiv al treilea electron este mult mai mare decît aceea necesară îndepărtării primului electron, datorită faptului că aceștia trebuie eliminați din ioni pozitivi în care electronii sînt atrași mai puternic. În tabela 5—3 sînt trecute valorile energiilor de ionizare ale metalelor, pentru prima și-a doua treaptă de ionizare.

Energia de ionizare este o caracteristică a fiecărui element, permițînd aprecieri cantitative asupra stabilității electronice în cazul atomilor izolați. În perioade energiile de ionizare cresc cu creșterea numărului atomic Z și invers cu caracterul metalic, acesta din urmă manifestîndu-se la elementele cu slabă energie de ionizare și atenuîndu-se treptat pînă la dispariție în fiecare perioadă. Din contra, în grupe energia de ionizare tinde să scadă pe măsură ce crește numărul atomic, cu excepția metalelor tranziționale. Metalele alcaline au energiile de ionizare cele mai mici din cauza electronului distinctiv situat într-un orbital s exterior, ecranat și protejat de atracția nucleului atomic de către electronii învelișurilor interioare.

Razele ionice

Razele ionice sînt o altă expresie cantitativă a dimensiunilor atomice, foarte utile pentru înțelegerea proprietăților chimice. Din tabela 5—2 rezultă că razele ionilor metalici în starea de oxidare corespunzătoare numărului de grupă aparținătoare elementului metalic, diferă de cele atomice, datorită faptului că prin pierderea sau adaosul de electroni la nivelele exterioare, se produce o creștere sau scădere a volumului ionic. Așa se explică și de ce razele cationilor sînt inferioare celor atomice prin pierderea unui număr de electroni, în opoziție cu razele anionilor cu valori superioare celor atomice în urma creșterii numărului de electroni.

La seria lantanidelor se observă o scădere continuă a razelor atomice și ionice, implicit a volumelor atomice, cu creșterea numărului atomic Z, fenomen cunoscut sub denumirea de *contracția lantanidelor* (tabela 16—3). O comportare asemănătoare se întîlnește și în cazul actinidelor și ea se explică prin creșterea continuă a sarcinii nucleului o dată cu numărul atomic Z, în comparație cu schimbarea relativ neînsemnată a învelișului electronic exterior cauzată de prezența electronului distinctiv în orbitalii f din stratul penultim $(n-2)\,f$. În figura 5—4 se dă curba de variație a razelor ionice în funcție de numărul atomic Z.

Electronegativitatea

Electronegativitatea în general, reprezintă *capacitatea unui atom făcînd parte dintr-o moleculă, de a atrage electronii din legătură asupra lui, respectiv capacitatea de a accepta electroni.*

Într-un sens mai larg electronegativitatea poate fi înțeleasă prin tendința atomilor de-a forma ioni pozitivi și negativi, ca diferență dintre ener-

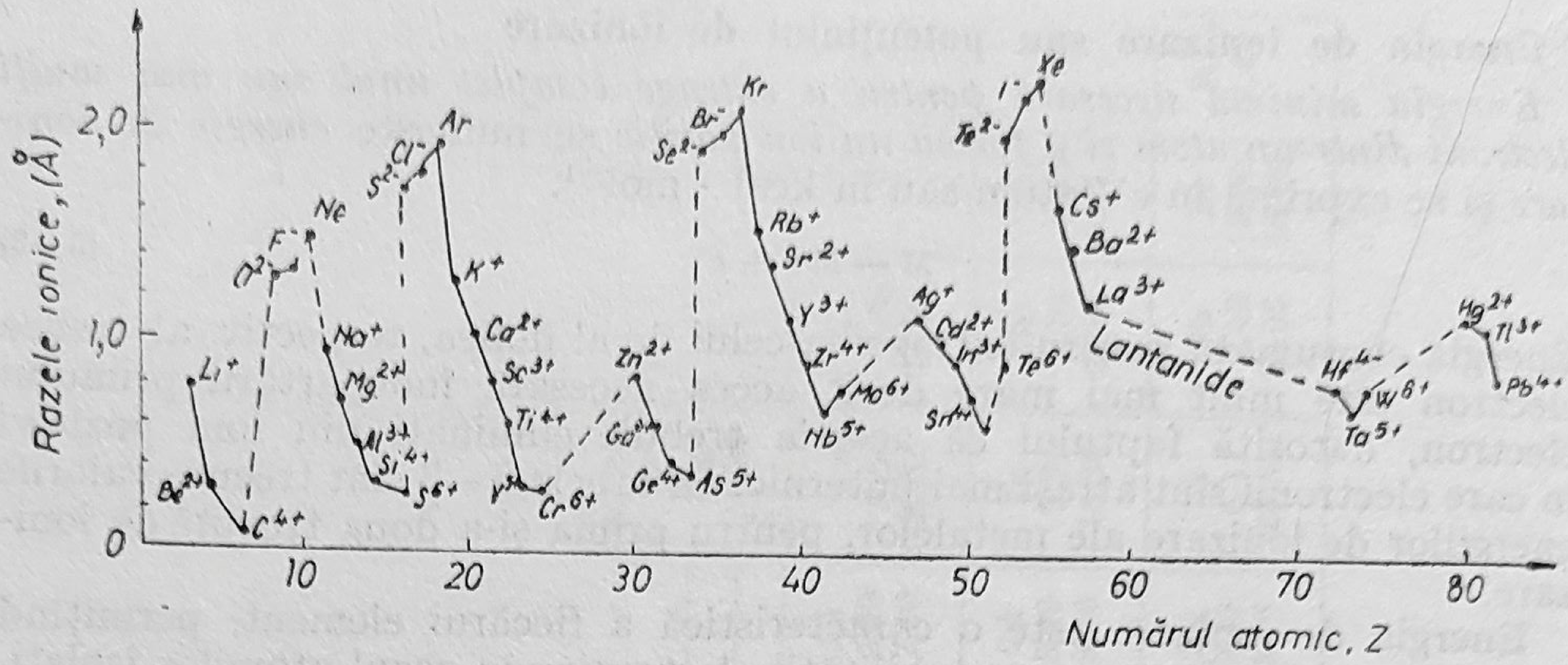


Fig. 5.4 Curba de variație a razelor ionice în funcție de numărul atomic Z.

gia de ionizare (J) și afinitatea pentru electroni (A). Considerînd litiul ca etalon, L. Pauling a determinat electronegativitatea relativă (x) a elementelor (tabela 5—4) pe baza raportului dintre electronegativitatea elementului dat și a litiului, conform relației:

$$x = \frac{J - A}{J_{\mathrm{Li}} - A_{\mathrm{Li}}} \qquad (5-3)$$

În cazul a două elemente A și B ce formează un compus AB, din diferența electronegativităților relative $\Delta x = x_A - x_B$ se poate aprecia caracterul legăturii chimice dintre A și B, ca fiind predominant ionică, dacă Δx are o valoare mare, și predominant covalentă pentru valori mici ale lui Δx.

Metalele alcaline au cea mai mică electronegativitate, mai mică decît unu. În grupe, electronegativitatea scade de sus în jos, iar în perioade, de la extremități spre centru.

Densitatea

Densitatea sau masa specifică este o *proprietate a elementelor ce variază proporțional cu masa atomică și invers proporțional cu volumul atomic, exprimîndu-se în g · cm⁻³*. În grupe ea crește de sus în jos iar în perioade, de la extremități spre mijloc (tabela 5—1). Litiul este cel mai ușor metal (0,53) iar osmiul cel mai greu (22,6). Figura 5—5 redă variația densităților cu numărul atomic Z. După valoarea lor metalele se clasifică în metale ușoare ($D < 5$) și metale grele ($D > 5$). Metalele ușoare se caracterizează prin rază atomică respectiv volum atomic mare și densitate mică: Li(0,53), K(0,86), Na(0,97), Rb(1,53), Ca(1,54), Mg(1,74), Be(1,86), Cs(1,90), ... Metalele grele se pot grupa în:

— metale cu rază atomică medie și densități destul de mari Ge(5,35), Sn(5,7), Ga(5,93), Ra(6,0), La (6,2), V(6,3), Zr(6,53) ...

— metale grele cu rază atomică relativ mică și densitate mare Mo(10,4), Ag(10,5), Pb(11,34), Tc(11,5), Th(11,7), Tl(11,85), Pd(12,0) Rh(12,4), Hf(13,07), Hg(13,6), Ta(16,6), Au(19,3), Pt(21,4), Ir(22,5) și Os(22,6).

Tabela 5–4

Electronegativitatea metalelor după L. Pauling

Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe
Cs 0,7	Ba 0,9	La-Lu 1,0–1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn

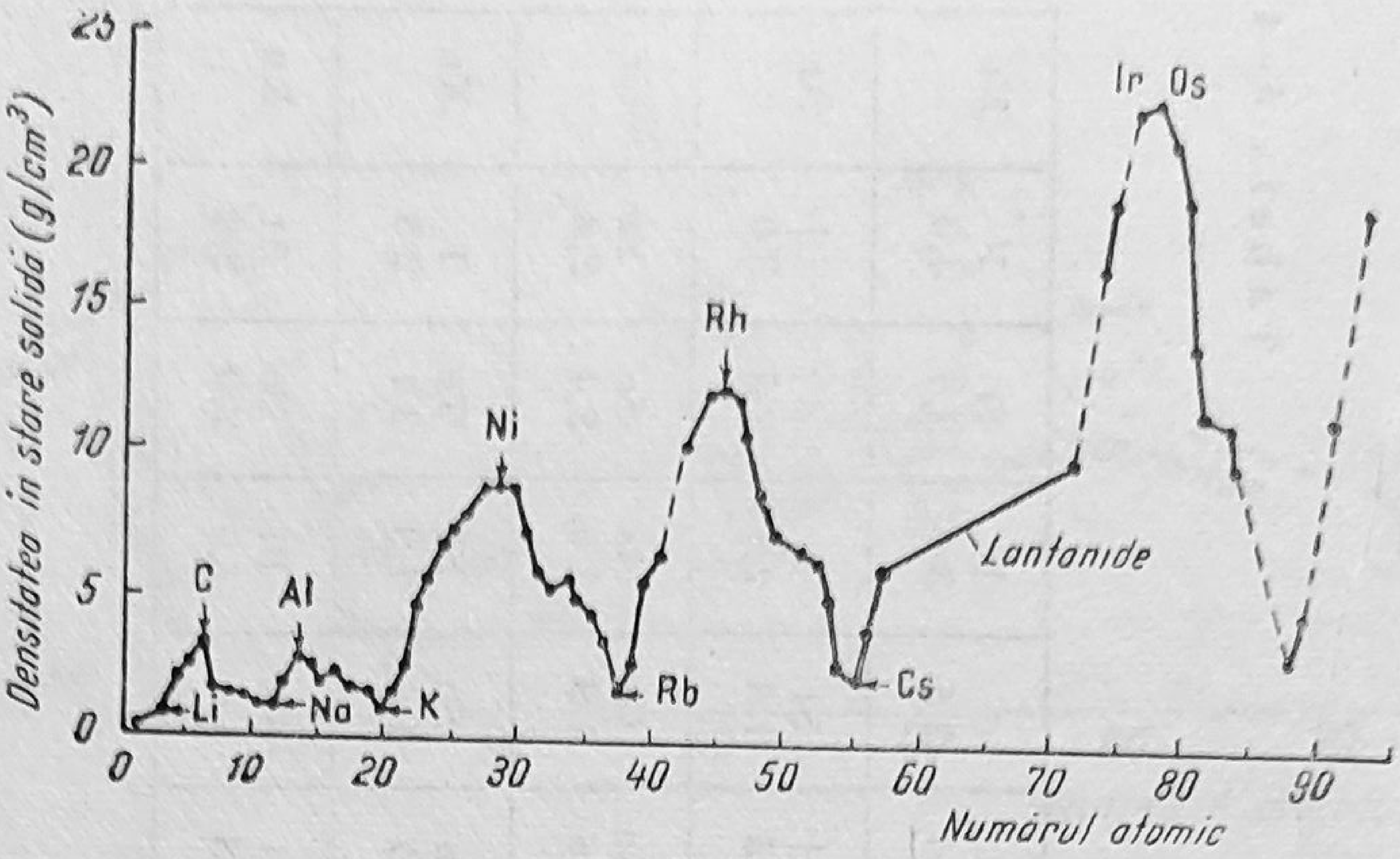


Fig. 5.5 Curba de variație a densităților în funcție de numărul atomic *Z*.

Temperatura de topire

Temperatura de topire se referă la *temperatura necesară trecerii unei substanțe din starea solidă în starea lichidă și se exprimă în °C la presiunea normală de 760 mm coloană de Hg.*

La metale ea variază în limite foarte largi de la —38,84°C pentru Hg, pînă la 3 410°C pentru W (tabela 5—5). Metalele ușor fuzibile sînt: Hg(—38,48°), Cs(28,5°), Ga(29,8°), Rb(38,7°), K(63,5°), Na(99,7°) ... iar cele mai refractare: W(3 410°), Re(3 150°), Os(3 000°), Mo(2 620°), ...

Temperatura de fierbere

Temperatura de fierbere a metalelor variază de la 357°C la Hg, pînă la 5930°C la W (tabela 5—5). În grupele principale, precum și în grupele II*B* și III*B*, ea scade de sus în jos, iar în celelalte grupe secundare, variază invers. Cele mai înalte temperaturi de fierbere le au elementele tranziționale din perioada a VI-a, apoi cele din perioada a V-a și a IV-a: W(5930°), Re(5500°), Os(5500°), Ta(5425°), Ir(5300°), Hf(5280°)... metalele cu cele mai joase temperaturi de fierbere fiind: Hg(357°), Cs(690°), Rb(713°), Cd(768°), K(776°), Na(883°), Zn(907°) ......

Conductibilitatea termică

Conductibilitatea termică este *proprietatea unor corpuri de a fi străbătute de un flux de căldură sub acțiunea unei diferențe de temperatură.* Fenomenul de transmitere a căldurii în masa metalelor variază de la atom la atom prin vibrația lor și a electronilor din benzile de conductibilitate, fără deplasare de masă. Ea se referă la cantitatea de căldură ce se propagă în timp de o secundă printr-un cm^3 de metal la încălzire cu 1°C și se exprimă în cal. $cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot grad^{-1}$. Luînd Ag = 1 s-a creat o scară de conductibilitate termică (tabela 5—6), astfel că cea mai bună conductibilitate termică o au: Ag(1,0), Cu(0,94), Au(0,75), Al(0,55), W(0,40), Be(0,38), Mg (0,38) iar cea mai mică conductibilitate o găsim la: Mn(0,011), Bi(0,017), Sb(0,045).

Tabela 5—5

Temperaturile de topire și de fierbere ale metalelor

Li 179,5 1340	Be 1284 2967														
Na 99,7 883	Mg 651 1107	←Temperatura de topire în °C → ←Temperatura de fierbere în °C →										Al 660 2450			
K 63,5 776	Ca 845 1384	Sc 1397 2400	Ti 1725 3260	V 1715 3450	Cr 1920 2300	Mn 1249 2030	Fe 1535 2735	Co 1480 3100	Ni 1455 2840	Cu 1803 2595	Zn 419 907	Ga 29,8 2070	Ge 958 2708		
Rb 38,7 713	Sr 757 1366	Y 1497 2500	Zr 1860 4750	Nb 2420 4930	Mo 2620 3700	Tc 2127 —	Ru 2500 4900	Rh 1966 4500	Pd 1552 3980	Ag 960,8 2210	Cd 321 768	In 156 2100	Sn 231,8 2362	Sb 630,5 1380	
Cs 28,5 690	Ba 710 1637	La 887 1800	Hf 2230 5280	Ta 3010 5425	W 3410 5930	Re 3150 5500	Os 3000 5500	Ir 2454 5300	Pt 1770 4530	Au 1063 2970	Hg —38,84 357	Tl 449 1390	Pb 327,5 1620	Bl 271,5 1560	Po 254 962

Tabela 5–6

Conductibilitatea termică și electrică a metalelor

Li 0,16 11	Be 0,38 10,4														
Na 0,33 21,6	Mg 0,38 20,4	←Conductibilitatea termică (Ag = 1)→ ←Conductibilitatea electrică (Hg=1)→										Al 0,55 37,7			
K 0,23 15,4	Ca 0,30 21,8	Sc	Ti 0,79 2,1	V 4,5	Cr 7,2	Mn 0,011 5,5	Fe 0,20 9,6	Co 0,17 16,6	Ni 0,19 15,3	Cu 0,94 55,6	Zn 0,26 16,3	Ga 1,87	Ge 0,14		
Rb 8,1	Sr 3,0	Y	Zr 2,3	Nb 0,12 7,2	Mo 0,34 16,4	Tc	Ru 12,3	Rh 0,21 20	Pd 0,16 8,6	Ag 1,0 63,9	Cd 0,23 14,9	In 11,2	Sn 0,15 7,2	Sb 0,045 2,4	
Cs 49	Ba 1,5	La	Hf 3,1	Ta 0,13 7,6	W 0,40 19,5	Re 3,0	Os 9,9	Ir 0,14 15,4	Pt 0,16 8,5	Au 0,75 38,5	Hg 0,02 1,0	Tl 0,12 5,3	Pb 0,08 4,6	Bi 0,017 0,9	Po

Conductibilitatea electrică

Proprietatea unor corpuri de a putea fi străbătute de curent electric sub acţiunea unei tensiuni electrice aplicate se numeşte *conductibilitate electrică.* Ea se datoreşte benzilor de conducţie a metalelor în care electronii transmit electricitatea fără transfer de substanţă şi schimbări chimice. Depinzînd de concentraţia electronilor liberi din benzile de conducţie, această proprietate diferă de la metal la metal. Luînd Hg = 1 s-a creat o scară de conductibilitate electrică (tabela 5—6), valoarea maximă revenind: Ag(63,9) urmat de Cu(55,6), Au(38,5), Al(37,7), Ca(21,8), Mg(20,4), Na(21,6) ... iar cele mai mici conductibilităţi, elementelor: Bi(0,9), Hg(1,0), Ba(1,5), Ga(1,87), Ti(2,1), ...

Unele metale şi aliaje, răcite la temperaturi joase cu ajutorul heliului lichid (sub 20°K), prezintă fenomenul de *supraconductibilitate*, caracterizat prin anularea rezistivităţii lor. De exemplu, lantanului la temperatura critică $T = 5{,}8$°K îi scade rezistivitatea brusc la zero, iar conductivitatea creşte de circa 10^{17} ori. În tabela 5—7 se dau valorile temperaturilor critice ale unor metale ce prezintă fenomenul de supraconductibilitate. Dintre metale, niobiul are cea mai ridicată temperatură critică 9,20 °K, iar iridiul cea mai joasă temperatură critică 0,14 °K.

Tabela 5—7

Valorile temperaturilor critice ale unor metale ce prezintă fenomenul de supraconductibilitate

Metalul	*Temperatura critică,* °K	*Metalul*	*Temperatura critică,* °K	*Metalul*	*Temperatura critică,* °K
Al	1,17	V	5,38	Os	0,71
Ga	1,1	Nb	9,20	Ir	0,14
In	3,37	Ta	4,48	Zn	0,88
Tl	1,37	Mo	1,0	Cd	0,56
Ti	0,40	Tc	7,7	Hg	4,15
Zr	0,75	Re	1,7	Sn	3,7
Hf	0,35	Ru	0,47	Pb	7,2
Th	1,40	Rh	1,70	La	5,8

Rezistivitatea şi conductivitatea

Rezistivitatea sau rezistenţa specifică a metalelor, *este rezistenţa electrică oferită de un cub dintr-un metal cu latura egală cu unitatea şi se exprimă în* 10^{-6} *ohmi. cm, la 0°C.*

În tabela 5—8 sînt trecute valorile rezistivităţilor metalice. Înscriind metalele în ordinea descreşterii rezistivităţii se obţine seria : Mn(139), Bi(116),

Tabela 5–8

Conductivitatea și rezistivitatea electrică a metalelor la 295 °K

Li 1,07 9,32	Be 3,08 3,25														
Na 2,11 4,75	Mg 2,33 4,30	← Conductivitatea în 10^5 $(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ → ← Rezistivitatea în 10^{-6} $\Omega\cdot\text{cm}$ →										Al 3,65 2,74			
K 1,39 7,19	Ca 2,78 3,60	Sc 0,21 46,8	Ti 0,23 43,1	V 0,50 19,9	Cr 0,78 12,9	Mn 139	Fe 1,02 9,8	Co 1,72 5,8	Ni 1,43 7,0	Cu 5,88 1,70	Zn 1,69 5,92	Ga 0,67 14,85	Ge 0,117		
Rb 0,80 12,5	Sr 0,47 21,5	Y 0,17 58,5	Zr 0,24 42,4	Nb 0,69 14,5	Mo 1,89 5,3	Tc 0,7 14,0	Ru 1,35 7,4	Rh 2,08 4,8	Pd 0,95 10,5	Ag 6,21 1,61	Cd 1,38 7,27	In 1,14 8,75	Sn 0,91 11,0	Sb 0,24 41,3	
Cs 0,50 20,0	Ba 0,26 39,0	La 0,13 79,0	Hf 0,33 30,6	Ta 0,76 13,1	W 1,89 5,3	Re 0,54 18,6	Os 1,10 9,1	Ir 1,96 5,1	Pt 0,96 10,4	Au 4,55 2,20	Hg 0,10 95,9	Tl 0,61 16,4	Pb 0,48 21,0	Bi 116	Po 0,22 46

Hg(95,9), La(79,0), Y(58,5), Sc(46,8) Ti(43,1), Zr(42,4), Sb(41,3), ... Be(3,25), Al(2,74), Au(2,20), Cu(1,70), Ag(1,61), Ge(0,117).

Inversul rezistenței (ρ) *se numește conductivitate* (γ) și se exprimă în ohmi^{-1} · cm^{-1}: $\gamma = 1/\rho$.

Legea **Wiedemann-Franz**

Wiedemann-Franz au stabilit că *raportul dintre conductibilitatea termică (K) și conductibilitatea electrică* (γ), *la metale este aproximativ constant și independent de natura metalului, la temperatură constantă:*

$$\frac{K}{\gamma} = 1{,}6 \cdot 10^{-6}. \tag{5-4}$$

De exemplu:

Metalul	Ag	Cu	Au	Al	Na	Hg
$K/\gamma \cdot 10^{-6}$	1,47	1,59	1,83	1,44	1,43	1,39

5.4. PROPRIETĂȚI MAGNETICE

5.4.1. GENERALITĂȚI

Proprietatea fizică fundamentală a substanței ce se manifestă ca o formă specifică de interacțiune între curenții electrici, între curenții electrici și magneți sau între magneți, este cunoscută sub denumirea de *magnetism*.

Purtătorii elementari ai magnetismului sînt particule elementare caracterizate prin *momente magnetice de spin* și *momente cinetice orbitale*. Astfel, electronii din învelișul atomilor, produc ca orice sarcină electrică în mișcare un cîmp magnetic, comportîndu-se ca magneți elementari minusculi ce posedă un moment magnetic de spin și un moment orbital, ultimul avînd valoarea zero pentru electronii din orbitalii *s* cu simetrie sferică. Formele sub care se poate prezenta magnetismul corpurilor macroscopice, respectiv tipurile de interacțiune ale unei substanțe cu un cîmp magnetic sînt: *diamagnetism, paramagnetism, feromagnetism, antiferomagnetism* și *metamagnetism*.

Mărimea ce caracterizează proprietățile magnetice ale unui mediu se numește *permeabilitate magnetică absolută* (μ), valoarea ei fiind dată de raportul dintre inducția magnetică (B) și intensitatea cîmpului magnetic (H):

$$\mu = B/H.$$

Unitatea de măsură în *S.I.* este henry pe metru. În practică se utilizează *permeabilitatea relativă* (μ_r) dată de raportul dintre permeabilitatea unui mediu (μ) și a vidului (μ_0):

$$\mu_r = \mu/\mu_0.$$

Raportul dintre mărimea magnetizării (M) unui mediu și a intensității cîmpului magnetic (H) ce a produs magnetizația, se numește *susceptibilitate magnetică* (χ): $\chi = M/H$.

Tabela 5–9

Susceptibilitatea magnetică
$\chi \cdot 10^{-6}$ u.e.m. la 18°C

Li 0,50	Be −1,0														
Na 0,51	Mg 0,55											Al 0,65			
K 0,53	Ca 1,10	Sc	Ti 1,25	V 1,4	Cr 3,7	Mn 9,66	Fe Feromagnetice	Co	Ni	Cu −0,086	Zn −0,157	Ga −0,24	Ge −0,12		
Rb 0,09	Sr −0,2	Y 5,3	Zr −0,45	Nb 2,34	Mo 0,04	Tc 2,5	Ru 0,50	Rh 1,11	Pd 10,9	Ag −0,20	Cd −0,18	In −0,11	Sn 0,35	Sb −1,346	
Cs 0,22	Ba 0,9	La 1,04	Hf −0,11	Ta 0,84	W 0,252	Re 0,33	Os 0,05	Ir 0,14	Pt 1,10	Au −0,15	Hg −0,19	Tl −0,24	Pb −0,12	Bi −1,35	Po

În tabela 5—9 se dau valorile susceptibilităţilor magnetice ale metalelor. Substanţele avînd susceptibilitate magnetică negativă se numesc *diamagnetice*, iar cele cu susceptibilitate pozitivă, *paramagnetice*. Experimental se lucrează cu *susceptibilitatea magnetică moleculară* χ_{mol}, egală cu produsul dintre susceptibilitatea specifică (χ_m) şi masa moleculară (M) a substanţei: $\chi_{mol} = \chi_m \cdot M$. *Susceptibilitatea magnetică specifică* (χ_m) se obţine prin raportarea susceptibilităţii magnetice a substanţelor la unitatea de masă.

Unitatea magnetică elementară cuantică, este *magnetonul* Bohr (μ_B), valoarea lui fiind dată de relaţia:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi\, mc}\ ; \quad 1\mu_B = 9{,}3 \cdot 10^{21}\ \text{gauss} \cdot \text{cm}^3 \qquad (5-5)$$

unde: e este sarcina electronului; m — masa electronului; h — constanta lui Planck; c — viteza luminii. Momentele magnetice ale moleculelor şi ionilor se compun vectorial din momentele orbitale ale tuturor electronilor.

5.4.2. DIAMAGNETISMUL

Atomii substanţelor diamagnetice nu au momente magnetice permanente, deoarece toţi magneţii din interiorul fiecărui atom se echilibrează astfel încît momentul net al atomului este zero. Stabilind însă un cîmp magnetic exterior, în interiorul atomului sînt generaţi prin inducţie curenţi suplimentari, ce induc un moment magnetic dipolar în nivelele electronice ale atomilor şi moleculelor. De aceea, Wilhelm Weber atribuie diamagnetismul curenţilor de inducţie, fenomen ce determină substanţele diamagnetice plasate într-un cîmp magnetic neomogen, să capete un moment magnetic exterior, respingîndu-le din regiunea cîmpului puternic înspre regiunea densităţii mici a liniilor de forţă (fig. 5—6 *a*). Substanţele în acest gen se magnetizează negativ şi dispersează liniile de forţă ale cîmpului magnetic (fig. 5—6 *b*).

În acest fel, *diamagnetismul* se poate defini ca *proprietatea unor corpuri de a avea permeabilitate relativă* (μ_r) *subunitară şi susceptibilitate magnetică* (χ) *negativă, de valoare foarte mică şi independentă de temperatură, magnetizaţia corpurilor diamagnetice fiind de sens contrar cîmpului exterior.*

Valoarea susceptibilităţii diamagnetice (χ_{dia}) creşte în grupe cu numărul atomic Z. Permeabilitatea diamagnetică este, de asemenea, practic independentă de temperatură, în apropiere de zero absolut valoarea sa variind puternic în cîmpul magnetic. În cazul supraconductorilor ea scade la zero, aceştia fiind corpuri diamagnetice ideale. *Diamagnetismul este întîlnit la majoritatea substanţelor, fiind o proprietate generală a materiei, mascată de alţi factori. El este caracteristic substanţelor posedînd numai electroni cuplaţi cu spini antiparaleli.* Majoritatea gazelor, lichidele dielectrice, numeroase metale, mai ales cele tranziţionale, ionii simpli ai elementelor din grupele principale, sînt diamagnetice.

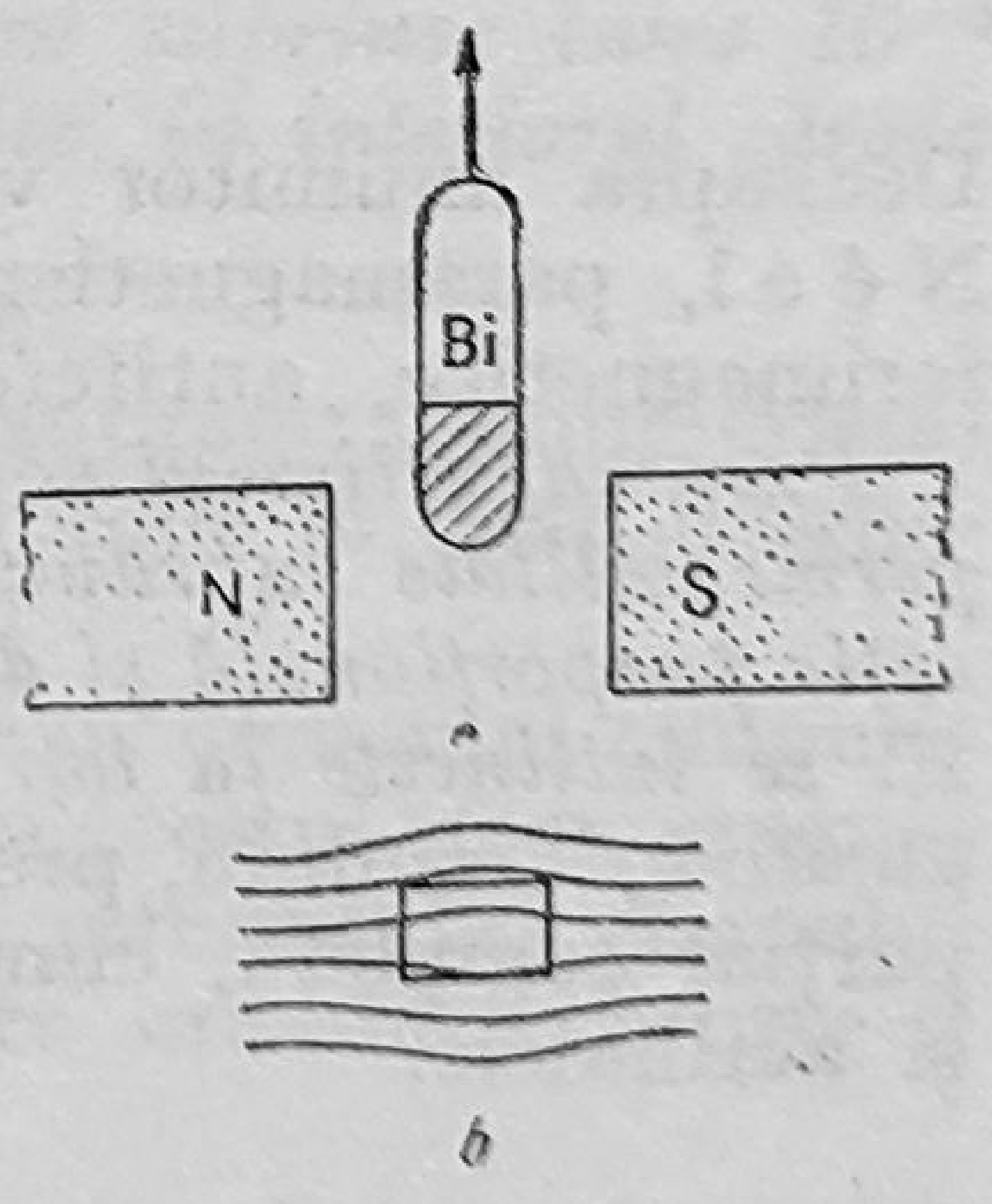


Fig. 5.6 Comportarea substanţelor diamagnetice în cîmp magnetic:

a — respingerea substanţelor diamagnetice; *b* — dispersarea liniilor de forţă.

5.4.3. PARAMAGNETISMUL

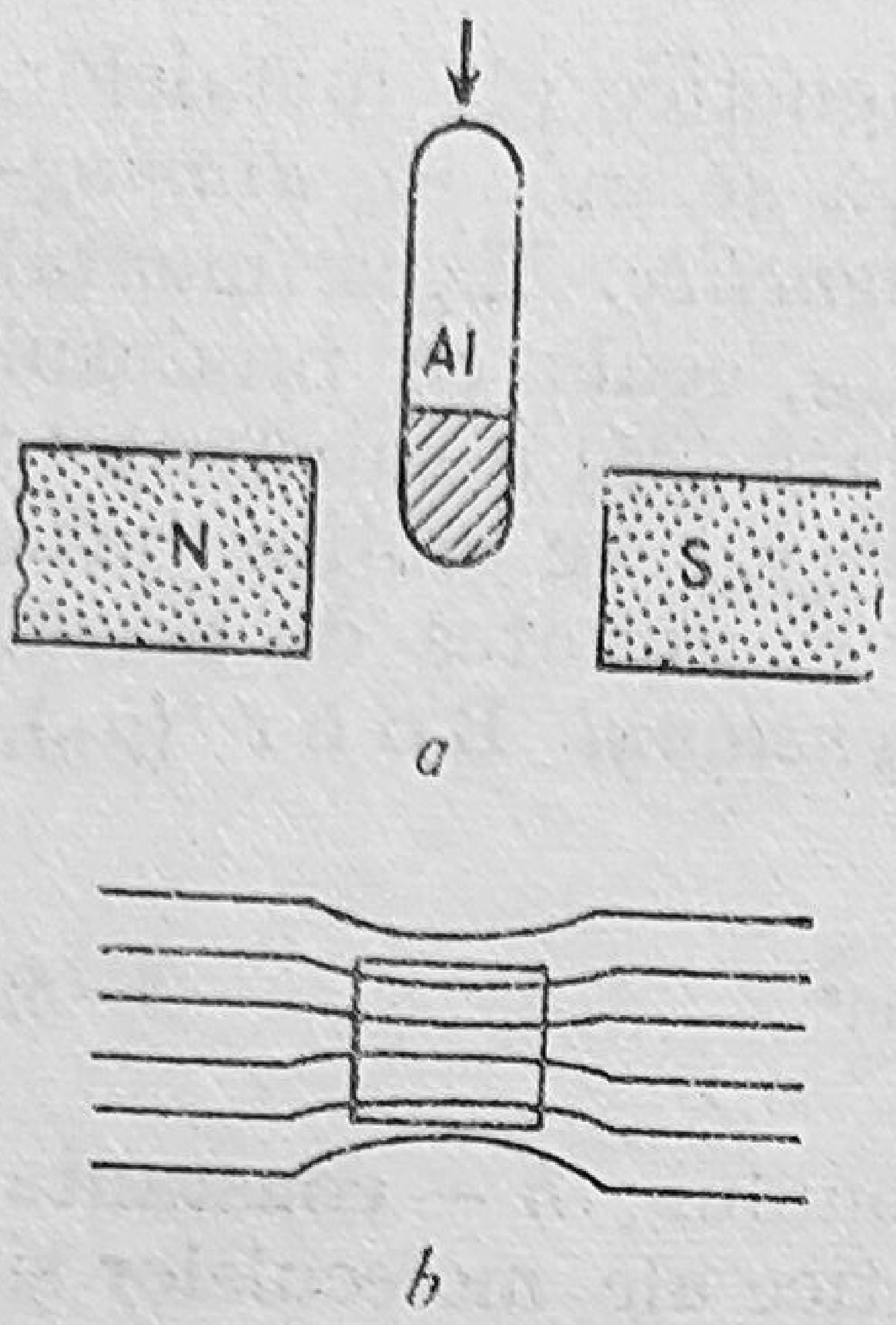


Fig. 5.7 Comportarea substanţelor paramagnetice în cîmp magnetic:

a — atragerea substanţelor paramagnetice; *b* — concentrarea liniilor de forţă.

Atomii moleculelor cu momente magnetice permanente, în care spinii electronilor şi mişcările orbitale dau un moment net diferite de zero, sînt *paramagnetice*. Stabilind un cîmp magnetic exterior, momentele magnetice atomice se orientează pe direcţia şi în sensul acestuia în acelaşi mod în care dipolii permanenţi ai unui dielectric sînt aliniaţi în cîmp magnetic. Cu alte cuvinte, *substanţele paramagnetice sînt acele substanţe care plasate într-un cîmp magnetic de intensitate obişnuită prezintă un moment magnetic paralel cu cîmpul magnetic şi proporţional cu intensitatea acestuia, fiind atrase înspre regiunea de densitate maximă a liniilor de forţă* (fig. 5—7 *a*). Ele se polarizează pozitiv de circa un milion de ori mai puţin decît cele feromagnetice şi de sute sau mii de ori mai puţin, decît cele diamagnetice concentrînd liniile de forţă ale cîmpului magnetic (fig. 5—7 *b*). Paramagnetismul este în general foarte slab, deoarece forţele de aliniere sînt relativ slabe în comparaţie cu forţele de agitaţie termică opuse acesteia, tinzînd să distrugă alinierea.

Susceptibilitatea paramagnetică (χ_{para}) *este pozitivă şi depinde de temperatură, la multe substanţe fiind invers proporţională cu temperatura absolută* (*legea* lui Curie):

$$\chi_{molar} = \frac{C_{molar}}{T} + D, \tag{5—6}$$

unde: C_{molar} este constanta molară a lui Curie; D-contribuţia diamagnetică. Susceptibilitatea moleculară a unei substanţe paramagnetice este dată de suma dintre susceptibilitatea diamagnetică ce însoţeşte întotdeauna substanţa şi susceptibilitatea paramagnetică:

$$\chi_{mol} = \chi_{dia} + \chi_{para} \tag{5—7}$$

Deasupra anumitor valori ale temperaturii, numite *puncte* Curie sau Néel, paramagnetismul este comun tuturor substanţelor feromagnetice ferimagnetice, antiferomagnetice şi metamagnetice.

Paramagnetismul se poate defini ca *proprietate a unor substanţe de a avea permeabilitate supraunitară, dar apropiată de unitate, prezentînd o magnetizaţie proporţională şi de acelaşi sens cu intensitatea cîmpului magnetic exterior*. El *se întîlneşte la toţi compuşii cu număr impar de electroni* , la metalele alcaline, aluminiu, precum şi la atomii şi ionii liberi cu o pătură interioară parţial completă, cum sînt elementele tranziţionale în special lantanidele şi actinidele.

5.4.4. FEROMAGNETISMUL

Proprietatea unor substanţe cu permeabilitate magnetică foarte mare de a fi puternic polarizabile sub acţiunea unui cîmp magnetic şi a rămîne magnetizate şi după îndepărtarea cîmpului magnetic se numeşte *feromagnetism*.

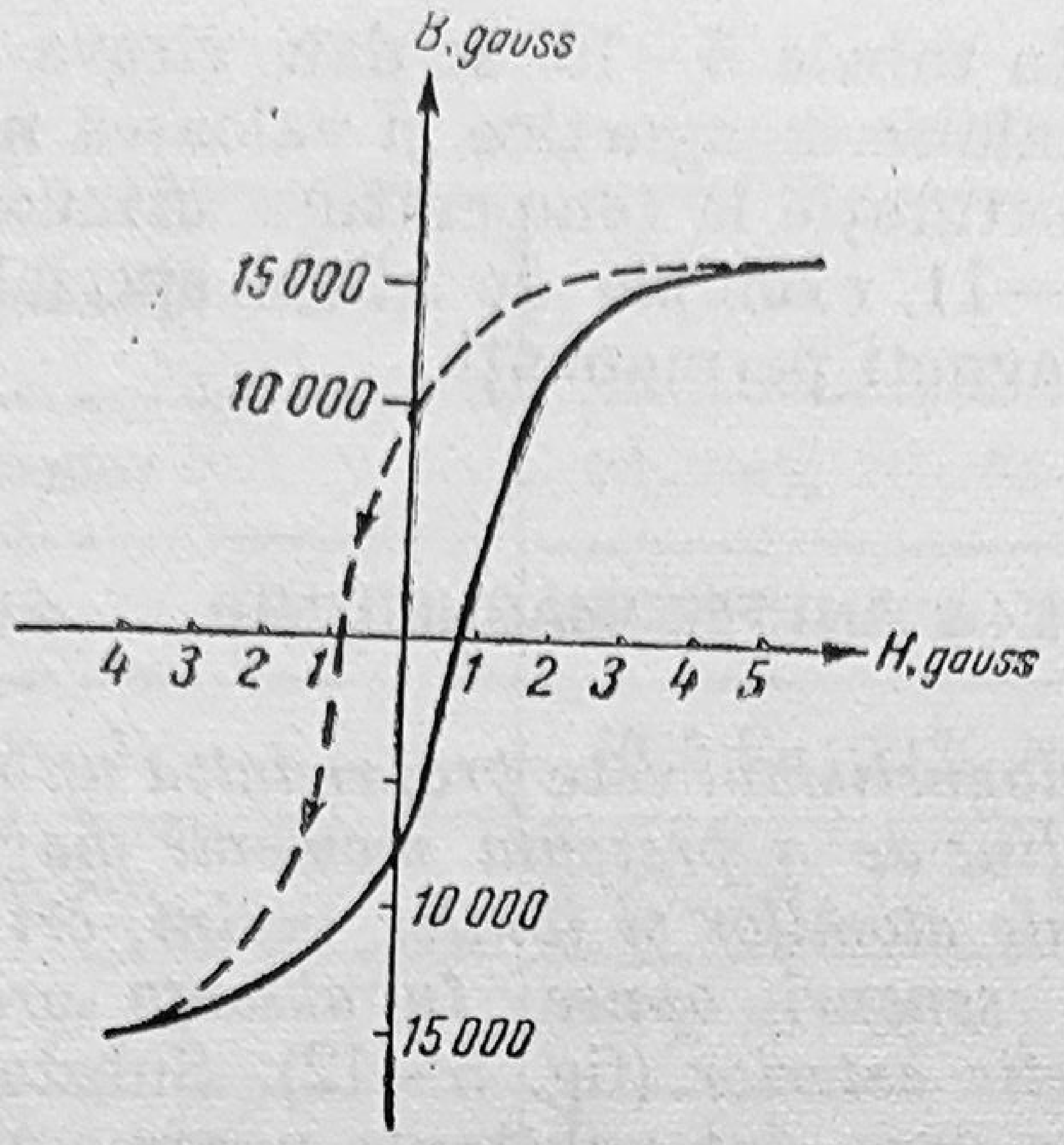


Fig. 5.8 Curba histerezis a fierului moale.

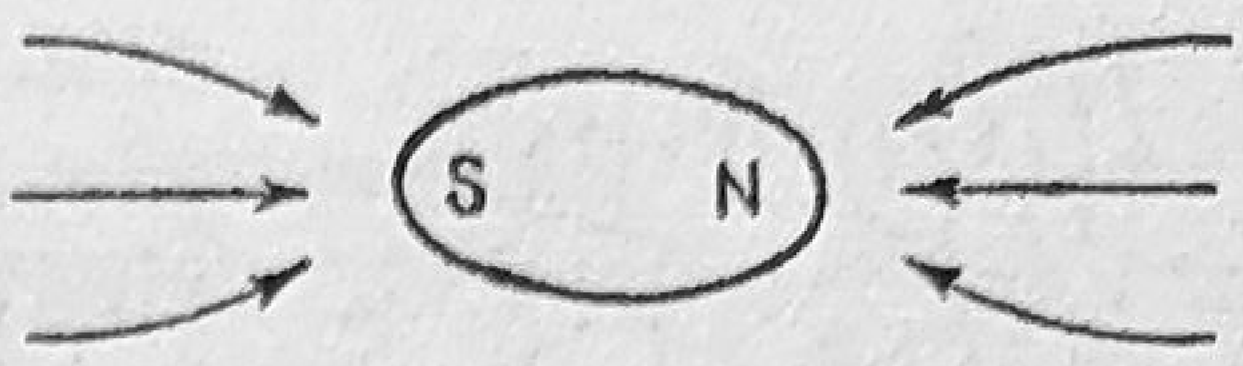


Fig. 5.9 Concentrarea liniilor de forţă de către substanţele feromagnetice.

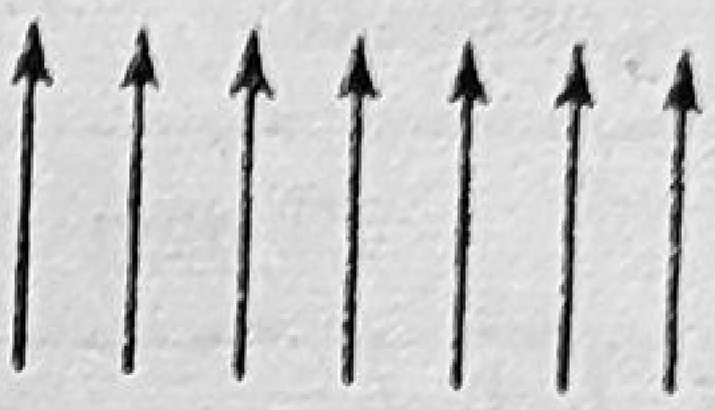


Fig. 5.10 Ordonarea spinilor electronici în feromagneţi.

Urmărind variaţia inducţiei magnetice în funcţie de intensitatea cîmpului magnetic exterior (*H*) se observă existenţa unui fenomen ireversibil. Într-adevăr, micşorînd încet intensitatea cîmpului magnetic, valoarea inducţiei magnetice nu descreşte pe drumul de creştere, ci după curba punctată (fig. 5—8), fenomenul fiind cunoscut sub denumirea de *histerezis* magnetic.

Magnetizarea indusă este pozitivă şi substanţa concentrează liniile de forţă ale cîmpului magnetic (fig. 5—9). La rîndul ei, susceptibilitatea magnetică (χ) este pozitivă şi variază cu cîmpul magnetic, trecînd printr-un maxim. Privit la scară microscopică, *un feromagnet are momentul magnetic spontan iar sub o anumită temperatură caracteristică* (punct Curie), *toţi spinii electronici şi toate momentele magnetice electronice, sînt în mod esenţial aliniate, aranjate în mod regulat* (fig. 5—10).

Conform *teoriei lui* P. Weiss, *substanţele feromagnetice conţin domenii magnetizate spontan, ale căror dimensiuni liniare sînt cuprinse între* 10^{-3} *şi* 10^{-2} *cm., numite domenii de magnetizare sau magnetice, în interiorul cărora magnetizarea locală este saturată.*

Existenţa lor este atestată de următoarele comportări :

— distribuirea neomogenă a piliturii de fier pe suprafaţa unui cristal feromagnetic sub forma unui mozaic de regiuni orientabile în cîmp magnetic (figuri Bitter-Akulov) ;

— caracterul discontinuu al curbei de magnetizare în domeniul cîmpurilor magnetice slabe (*efectul* Backhausen). Conform acestui efect, magnetizarea unui corp feromagnetic variază în salturi cînd intensitatea cîmpului magnetic exterior variază continuu şi se datoreşte orientării bruşte a domeniilor de magnetizare în direcţia cîmpului.

În absenţa unui cîmp magnetic exterior aceste domenii îşi orientează momentele la întîmplare în direcţii diferite, magnetizarea totală putîndu-se anula (fig. 5—11). Introducînd corpul într-un cîmp magnetic, se produce reorientarea parţială a domeniilor, fenomen ce creşte cu mărimea cîmpului magnetic pînă la o valoare de saturaţie corespunzătoare orientării complete. În tabela 5—10 se dau cîteva exemple de cristale feromagnetice și valoarea magnetizației de saturație la temperatura camerei, iar în tabela 5—11, exemple de aliaje speciale utilizate ca magneți permanenți.

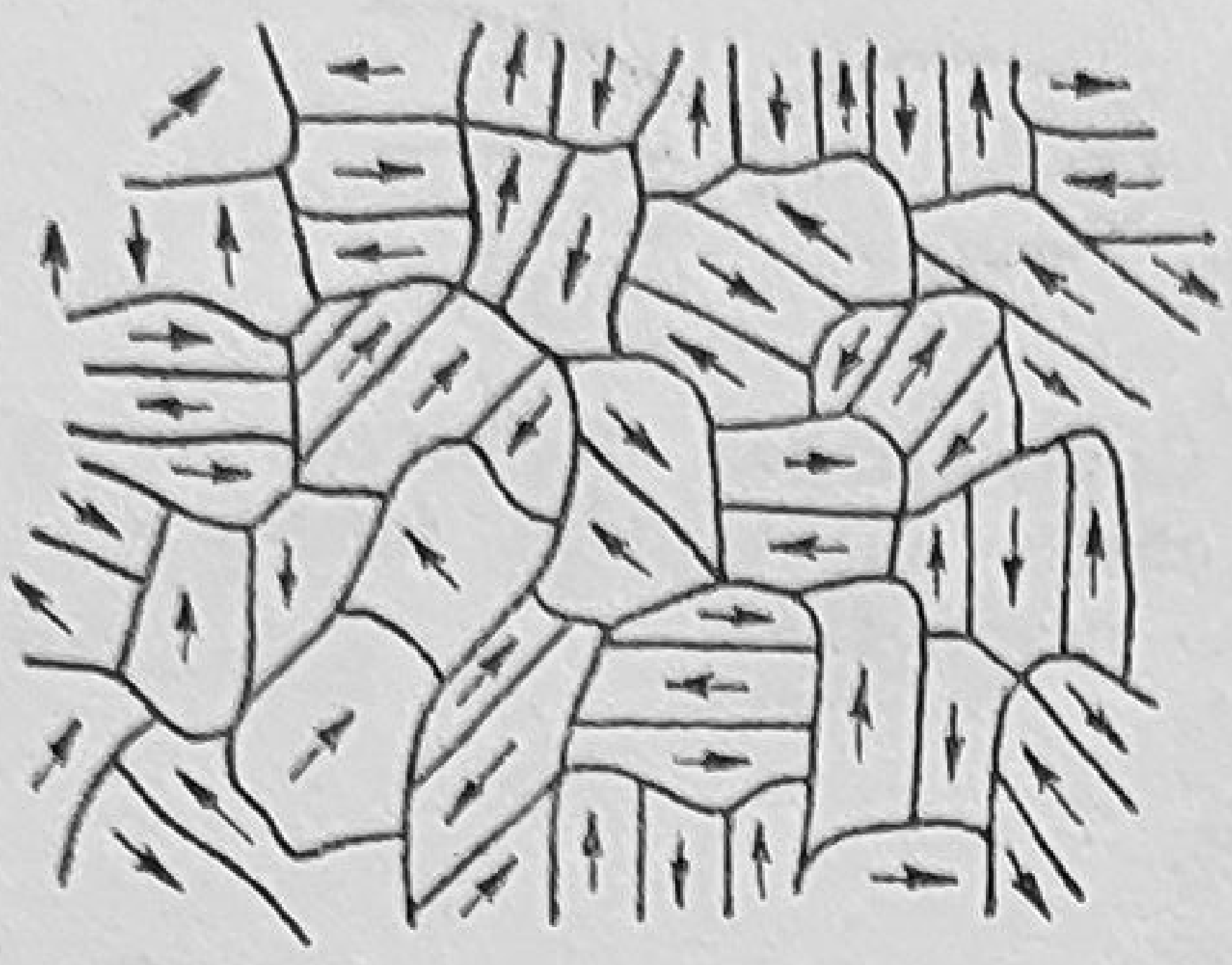


Fig. 5.11 Structura microscopică a unei substanțe feromagnetice nemagnetizate.

5.4.5. ANTIFEROMAGNETISMUL

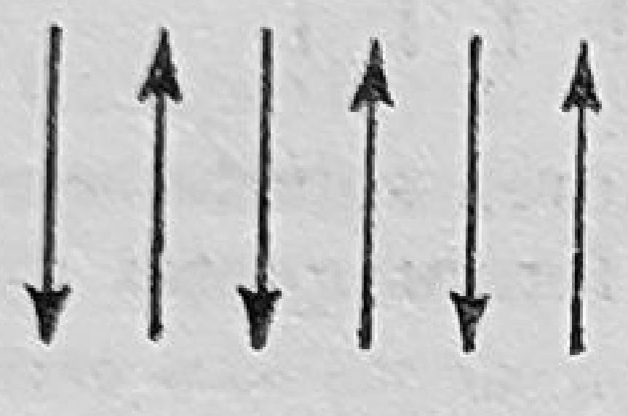


Fig. 5.12 Ordonarea spinilor electronici în antiferomagneți.

Antiferomagnetismul este *proprietatea unor substanțe cristaline de a prezenta momente magnetice elementare ale atomilor și ionilor vecini, orientate spontan în sensuri opuse, în absența vreunui cîmp magnetic exterior* (fig. 5—12). Substanțele antiferomagnetice sînt substanțe paramagnetice și au o temperatură caracteristică numită *temperatură* Néel, la care susceptibilitatea magnetică atinge un maxim pronunțat, sub valoarea acesteia tinzînd spre zero.

Tabela 5—10

Cristale feromagnetice

Substanța	*Magnetizarea de saturație, în* Gs, *la* 20°C	*Temperatura* *Curie feromagnetică,* în °K	*Substanța*	*Magnetizarea de saturație în* Gs, *la* 20°C	*Temperatura* *Curie feromagnetică,* *în* °K
Fe	1 700	1 043	$CrBr_3$	—	37
Co	1 400	1 400	CrO_2	515	392
Ni	485	631	$MnOFe_2O_3$	410	573
Gd	—	292	$FeOFe_2O_3$	480	858
Dy	—	85	$CoOFe_2O_3$	400	793
Cu_2MnAl	500	710	$NiOFe_2O_3$	270	858
MnAs	670	318	$CuOFe_2O_3$	135	728
MnBi	620	630	$MgOFe_2O_3$	110	713
Mn_4N	183	743	UH_3	—	180
MnSb	710	587	$Y_3Fe_5O_{12}$	130	560
MnB	152	578	$GdMn_2$	—	303
CrTe	247	339	$Gd_3Fe_5O_{12}$	0	564

Tabela 5–11

Aliaje speciale utilizate ca magneți permanenți

Denumirea aliajului	*Compoziția*
Permalloy	70–80% Ni; 30–20% Fe
Cunife	60% Cu; 20% Ni, 20% Fe
Cunico 1	50% Cu; 21% Ni; 29% Co
Remalloy	12% Co; 17 . . . 20% Mo; rest Fe
Alni 25	25% Ni; 12 Al; 2% Co, 4% Cu; rest Fe
Ticonal 400	8,0% Ti; 24% Co; 14% Ni; 8,5% Al; 3% Cu; rest Fe
Alnico 24	24% Co; 14% Ni; 8% Al; 3% Cu; rest Fe
Alnico 500	24% Co; 13% Ni; 8% Al; 3% Cu; 0,8 Nb; rest Fe

În rețelele cristalelor antiferomagnetice, atomii metalici au spinii antiparaleli. Printre aceștia se numără cromul metalic, unii oxizi, halogenuri, sulfuri și o serie de aliaje de Cr, Mn, Fe, Co și Ni. În tabela 5–12 se dau cîteva exemple de cristale antiferomagnetice.

Tabela 5–12

Cristale antiferomagnetice

Substanța	*Rețeaua ionică paramagnetică*	*Temperatura Neel*, °K
MnO	Cubică (NaCl)	116
MnS	Cubică (NaCl)	160
MnTe	Hexagonală stratificată	307
MnF_2	Tetragonală (rutil)	67
FeF_2	Tetragonală (rutil)	79
$FeCl_2$	Romboedrică ($CdCl_2$)	24
FeO	Cubică (NaCl)	198
$CoCl_2$	Romboedrică ($CdCl_2$)	25
CoO	Cubică (NaCl)	291
$NiCl_2$	Romboedrică ($CdCl_2$)	50
NiO	Cubică (NaCl)	525
Mn	Cubică	100
Cr	Cubică	308
CrSb	Hexagonală (nichelină)	723
Cr_2O_3	Romboedrică (corindon)	307
$FeCO_3$	Trigonală	35

5.4.6. FERIMAGNETISMUL

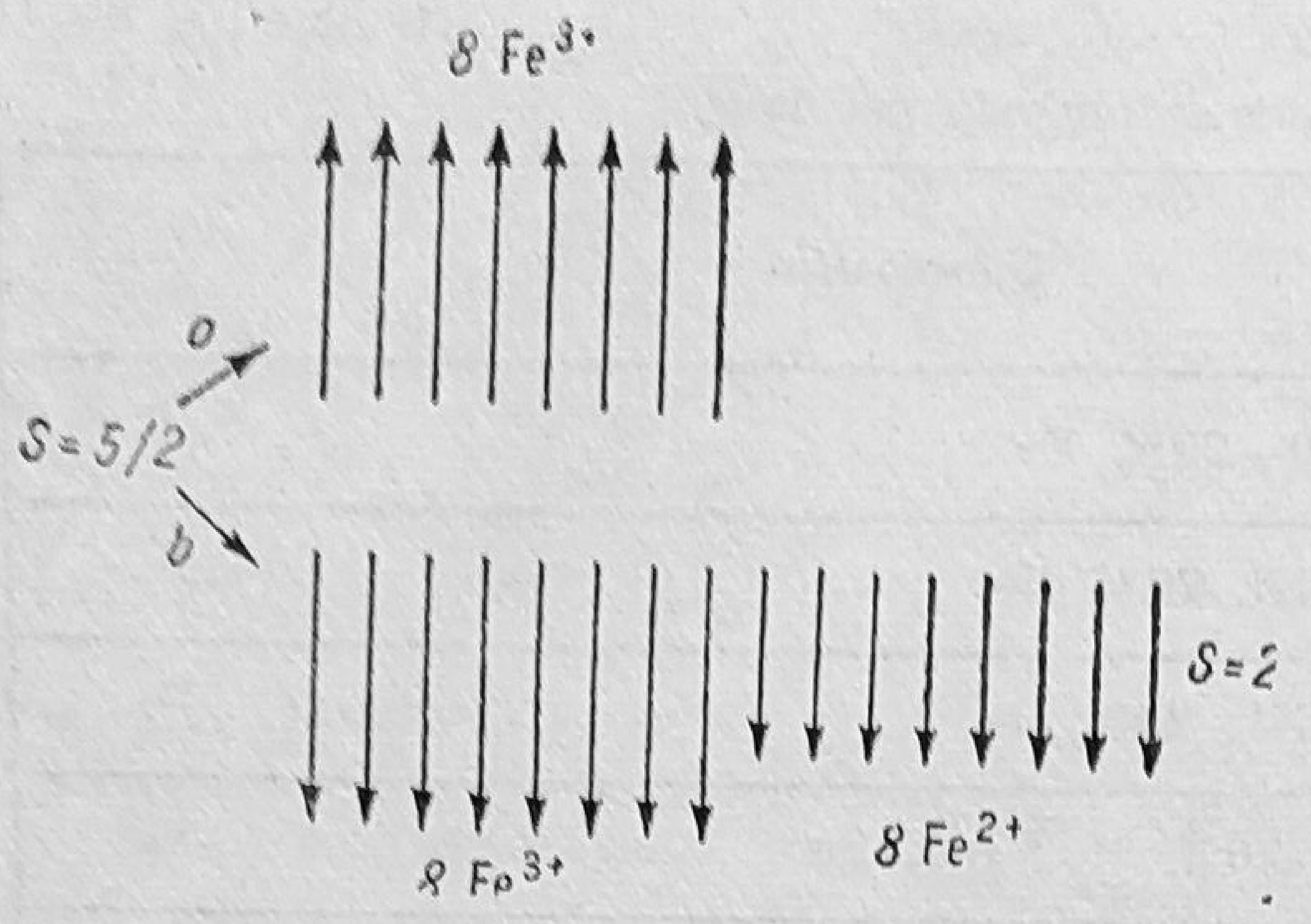


Fig. 5.13 Ordonarea spinilor electronici în ferimagnetite: schema spinilor în magnetită; *a* — puncte tetraedrice; *b* — puncte octaedrice.

Prin *ferimagnetism* se înţelege *ansamblul proprietăţilor magnetice ale feritelor, avînd momentele magnetice ale atomilor aranjate antiparalel într-un mod caracteristic* şi anume: o parte se orientează paralel într-un sens, iar cealaltă parte tot paralel în sens opus, *astfel ca momentul rezultant să fie diferit de zero* (fig. 5—13).

De exemplu, aranjamentul spinilor în magnetită $FeO.Fe_2O_3$ arată că momentele ionilor de Fe^{3+} se anihilează reciproc, lăsînd numai momentele ionilor de Fe^{2+}. Aceasta face ca permeabilitatea feritelor să fie mai mică decît a corpurilor ferimagnetice. Din punct de vedere calitativ, feritele au proprietăţi similare cu substanţele feromagnetice, deşi momentul magnetic total al feritelor în domeniul paramagnetic este mai mare decît cel de saturare în domeniul feromagnetic. De asemenea, feritele prezintă o *temperatură de tranziţie* Curie, deasupra căreia sînt paramagnetice şi sub care sînt feromagnetice.

Feritele sînt *compuşi ai unor metale bivalente* (Fe, Ni, Mn, Zn,...), *cu oxizi de fier de forma generală:* $M^{II}Fe_2O_4$ *prezentînd pe lîngă proprietăţi magnetice şi conductibilitate electrică redusă, rezistivitatea lor fiind de un milion pînă la un miliard de ori mai mare decît a substanţelor feromagnetice.* Datorită acestor proprietăţi feritele şi-au găsit o largă întrebuinţare în tehnica frecvenţelor înalte (electronică, automatică, electrotehnică, telecomunicaţii), la elemente de memorie (benzi de magnetofon), transformatoare şi altele. În ţara noastră o modernă fabrică de ferite se află instalată la Urziceni.

5.4.7 METAMAGNETISMUL

Metamagnetismul este o formă specifică de magnetism, caracterizată prin aceea că *magneţii elementari sînt aşezaţi elicoidal în jurul unui ax de simetrie al reţelei cristaline* (fig. 5—14). Momentele magnetice elementare pot fi considerate paralele în planurile paralele pe ax. În schimb direcţia lor se modifică de la un plan atomic la altul. Metamagnetismul se întîlneşte la unele săruri de fier şi mangan şi la unele aliaje cu mangan (MnAs, $MnAu_3$) şi se manifestă într-un domeniu de temperatură limitat, mai ales la temperaturi joase, peste care substanţa devine paramagnetică.

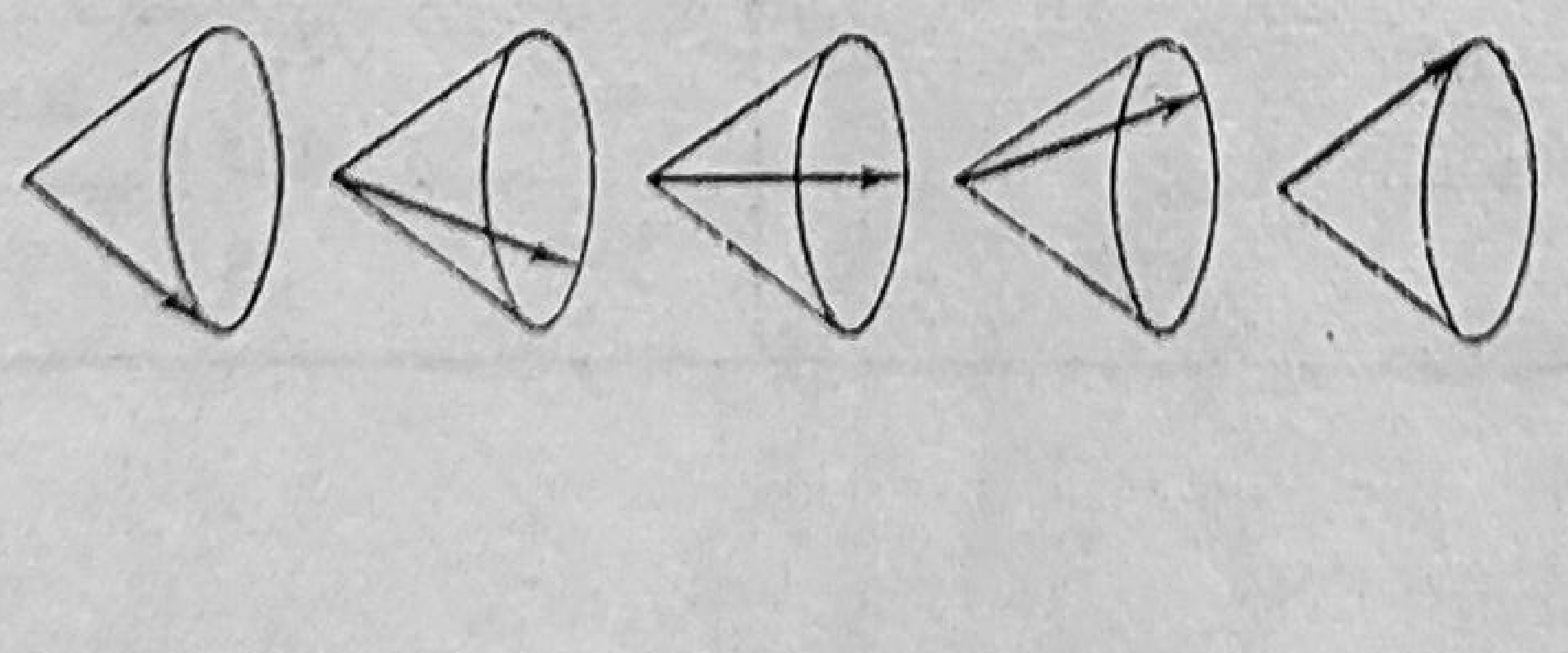


Fig. 5.14 Aranjament elicoidal de spini electronici.

5.4.8. PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ȘI STRUCTURA ATOMILOR ȘI A MOLECULELOR

După cum s-a arătat, momentele magnetice ale electronilor aflați doi cîte doi în orbitali atomici sau moleculari, compensîndu-se reciproc, fac ca moleculele sau atomii să nu posede un moment magnetic permanent, fiind diamagnetice. Din contră, moleculele sau ionii conținînd electroni necuplați, posedă momente magnetice permanente fiind paramagnetice. Momentul total de spin (μ_s) al unei molecule sau ion cu n electroni necuplați este dat de relația :

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)}\,\mu_B. \qquad (5-8)$$

Tabela 5—13

Valorile momentelor magnetice ale substanțelor în funcție de numărul electronilor impari

Numărul electronilor impari, n	*Spinul total, S*	μ_B
0	0	0
1	±1/2	1,73
2	1	2,83
3	3/2	3,88
4	2	4,90
5	5/2	5,91

În tabela 5—13 sînt trecute valorile momentelor magnetice în μ_B în cazul substanțelor ce conțin 1—5 electroni. Pe baza proprietăților magnetice, respectiv a determinărilor de momente magnetice se poate stabili numărul electronilor necuplați și implicit numărul orbitalilor ce conțin cîte un electron în cazul unui anumit compus chimic. De exemplu, dacă se studiază proprietățile magnetice ale următorilor ioni de fier: Fe^{2+}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ și $[FeF_6]^{3-}$ descriși în tabela 5—14 se constată următoarele :

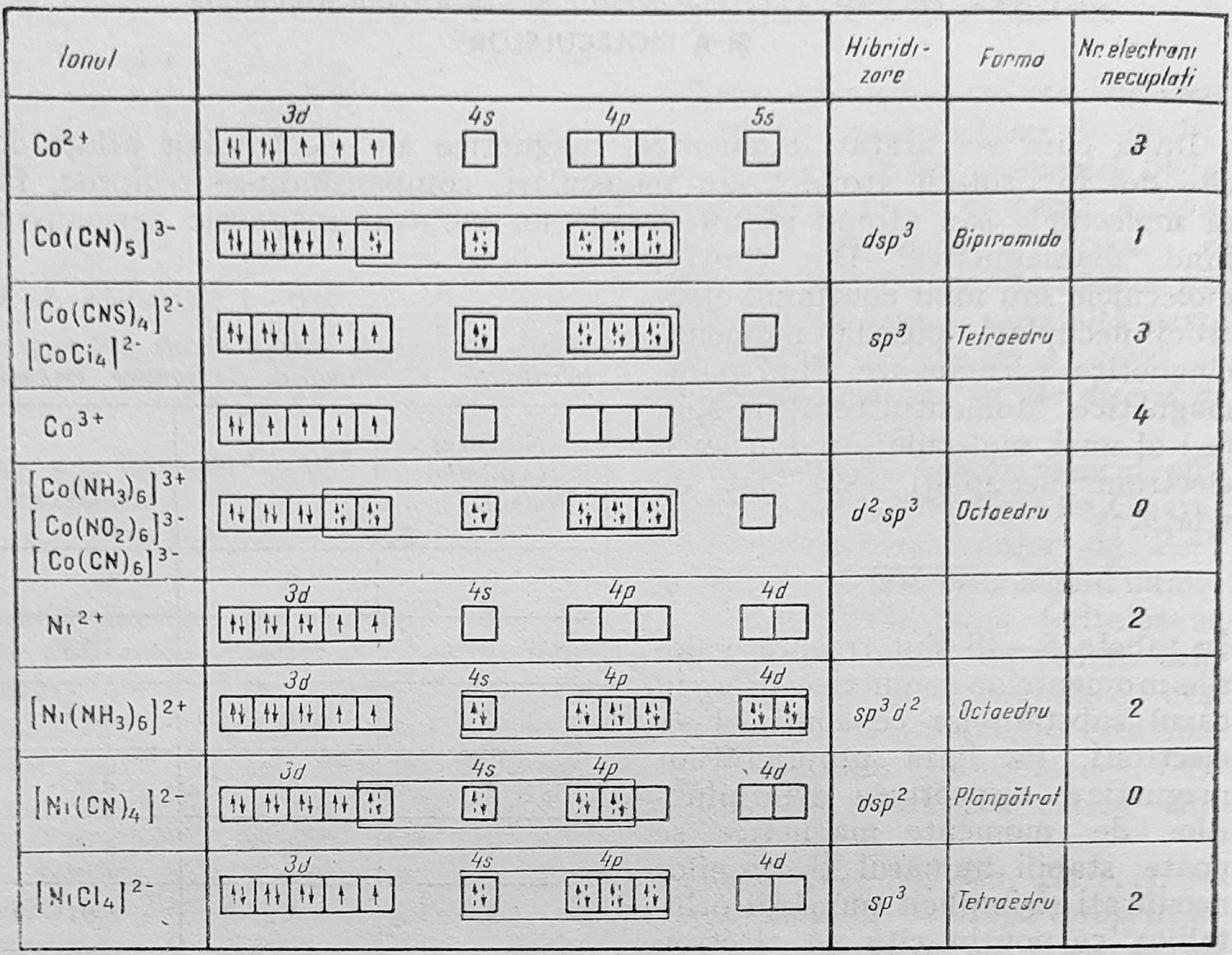
— în ionii de Fe^{2+}, din cei șase electroni exteriori numai doi sînt cuplați, restul de patru fiind necuplați :

— în ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$ cu hibridizare octaedrică de tip d^2sp^3, toți cei șase electroni exteriori sînt cuplați, momentul magnetic avînd valoarea zero ;

Tabela 5—14

Proprietățile magnetice ale unor ioni de fier

Ioni de fier	μ_B	*Tipul magnetizării*	*Numărul electronilor impari*
Fe^{2+}	4,9	Paramagnetic	4
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	0	Diamagnetic	0
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	1,8	Paramagnetic	1
$[FeF_6]^{3-}$	5,9	Paramagnetic	5



Ionul		Hibridizare	Forma	Nr. electroni necuplați
Co^{2+}	3d 4s 4p 5s			3
$[Co(CN)_5]^{3-}$		dsp^3	Bipiramida	1
$[Co(CNS)_4]^{2-}$ $[CoCl_4]^{2-}$		sp^3	Tetraedru	3
Co^{3+}				4
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ $[Co(CN)_6]^{3-}$		d^2sp^3	Octaedru	0
Ni^{2+}	3d 4s 4p 4d			2
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	3d 4s 4p 4d	sp^3d^2	Octaedru	2
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	3d 4s 4p 4d	dsp^2	Planpătrat	0
$[NiCl_4]^{2-}$	3d 4s 4p 4d	sp^3	Tetraedru	2

Fig. 5.15 Configurația electronică a ionilor diamagnetici și paramagnetici.

— în ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ se realizează de asemenea o hibridizare octaedrică de tip d^2sp^3 rămînînd un singur electron necuplat, căruia îi corespunde un moment magnetic $\mu_B = 1,8$;

— în cazul ionului de $[FeF_6]^{3-}$ se realizează o hibridizare de tip sp^3d^2 avînd toți cei cinci electroni necuplați în orbitalii *3d* și momentul magnetic 5,9 μ_B. Alte exemple se dau în figura 5—15.

5.4.9. METODA DE MĂSURARE A SUSCEPTIBILITĂȚII MAGNETICE

Metoda cea mai utilizată pentru determinarea susceptibilității magnetice se bazează pe efectele magnetomecanice, respectiv pe forțele ce apar între substanța de analizat și un cîmp magnetic exterior, efecte ce se măsoară cu ajutorul unei microbalanțe speciale. După metoda Faraday, proba de analizat se suspendă cu un fir de platanul unei microbalanțe într-un cîmp neomogen al unui electromagnet (fig. 5—16). Forța de respingere sau atracție, proporțională cu susceptibilitatea magnetică, în funcție de cantitatea de substanță și de intensitatea cîmpului, se echilibrează cu ajutorul unor greutăți montate pe microbalanță, ce joacă rolul unui instrument de nul. De obicei nu se fac măsurători absolute, ci se compară cu un etalon. În cazul substanţelor paramagnetice la etalonare se folosesc săruri de fier sau nichel iar a celor diamagnetice apa sau benzenul.

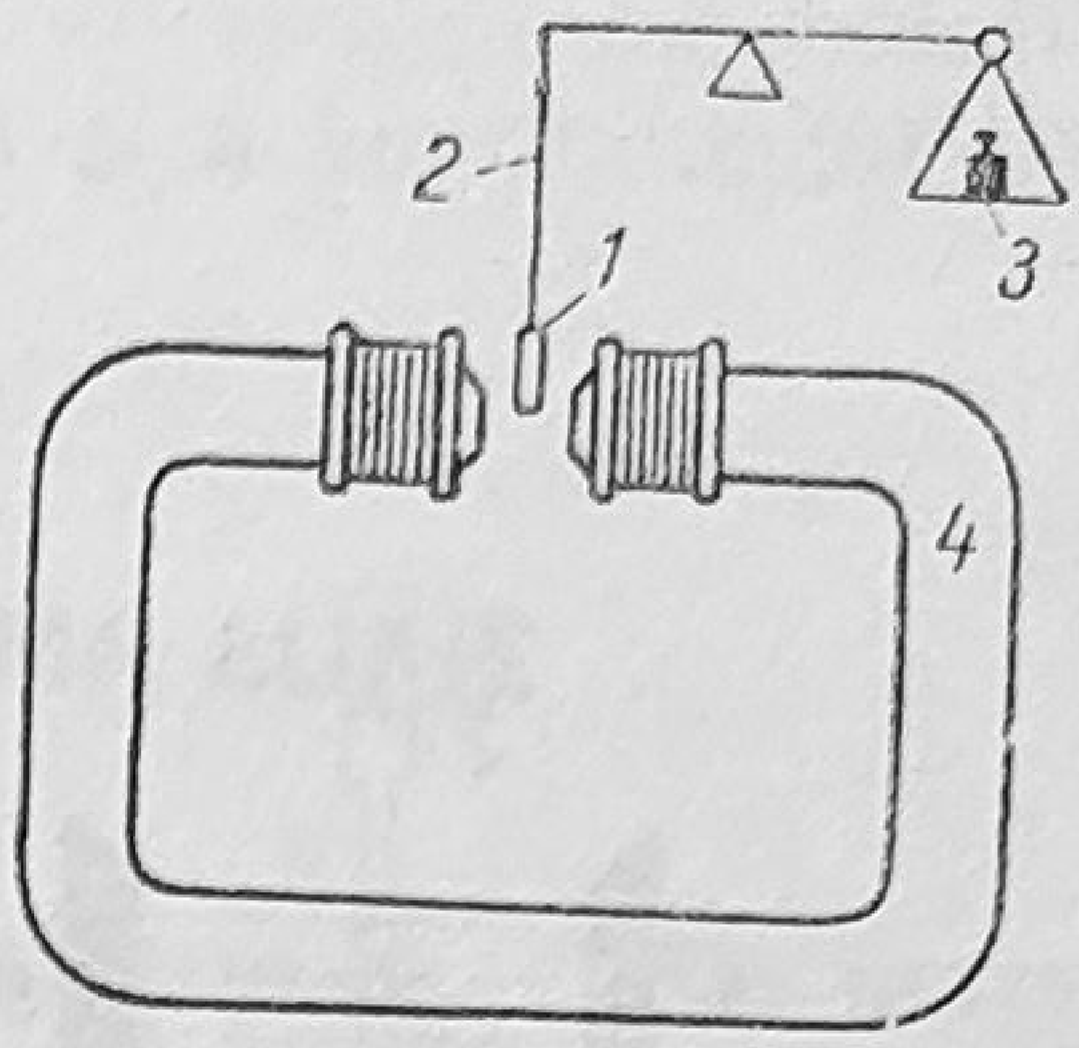


Fig. 5.16 Instalaţie pentru determinarea susceptibilităţii magnetice după *Gouy*: *1* — proba de analizat; *2* — fir de cuarţ; *3* — microbalanţă; *4* — electromagnet.

5.4.10. SPECTROSCOPIA DE REZONANŢĂ ELECTRONICĂ DE SPIN (RES)

Rezonanţa este *fenomenul de oscilaţie a unui sistem fizic în raport cu mărimile de stare, cînd primeşte energie direct sau prin intermediul unor unde de la alt sistem fizic ce oscilează cu o frecvenţă apropiată de a primului sistem.* Dacă la rezonanţă participă momentele magnetice de spin ale electronilor, fenomenul poartă denumirea de *rezonanţă electronică de spin (RES).* Studiul rezonanţei electronice în corpuri paramagnetice se numeşte *rezonanţă paramagnetică electronică (RPE).*

Prin rezonanţă paramagnetică electronică se pot pune în evidenţă şi determina variaţiile susceptibilităţii magnetice de înaltă frecvenţă a substanţelor paramagnetice (molecule, atomi sau ioni) dispuse într-un cîmp magnetic constant perpendicular pe un cîmp de înaltă frecvenţă. Introducînd o substanţă paramagnetică caracterizată prin spinul S, într-un cîmp magnetic constant H, se produce o despicare a nivelului energetic fundamental în $2S+1$ subnivele, intervalul de energie dintre aceste subnivele fiind dat de relaţia:

$$\Delta E = gH\mu_B, \qquad (5-9)$$

unde: g este factorul giromagnetic de scindare spectroscopică: $g=h\nu/\mu_B H$. Aplicînd perpendicular pe cîmpul magnetic constant H, un cîmp de înaltă frecvenţă ν, o parte din electronii de pe nivelul cu energie mai mică, vor absorbi energie din cîmpul de radiofrecvenţă trecînd pe nivelul superior. Condiţia de rezonanţă este dată de relaţia:

$$h\nu = \Delta E = gH\mu_B. \qquad (5-10)$$

Pentru determinarea spectrului *RPE*, proba de analizat se introduce într-un tub metalic montat într-un cîmp magnetic şi prevăzut la un capăt cu un emiţător de microunde, iar la celălalt cu un receptor ce trimite semnal printr-un amplificator la un oscilograf (fig. 5—17). Pe această cale se pot studia substanţe omogene şi lipsite de impurităţi în fază gazoasă, lichidă sau solidă. Spectrele obţinute sînt simple, alcătuite dintr-o singură linie (fig. 5—18*a*) sau prezintă structură hiperfină (fig. 5—18*b*). Mărimea absorbţiei, respectiv înălţimea liniei dintr-un spectru *RPE*, este o măsură a numărului de electroni necuplaţi în probă. Factorul de scindare (g) indică participarea momentului magnetic şi de spin la momentul magnetic total, iar lărgimea liniei permite aprecierea tipurilor de interacţiuni din substanţă. Constanta de cuplaj (j) este o mărime deosebit de importantă, fiind pro-

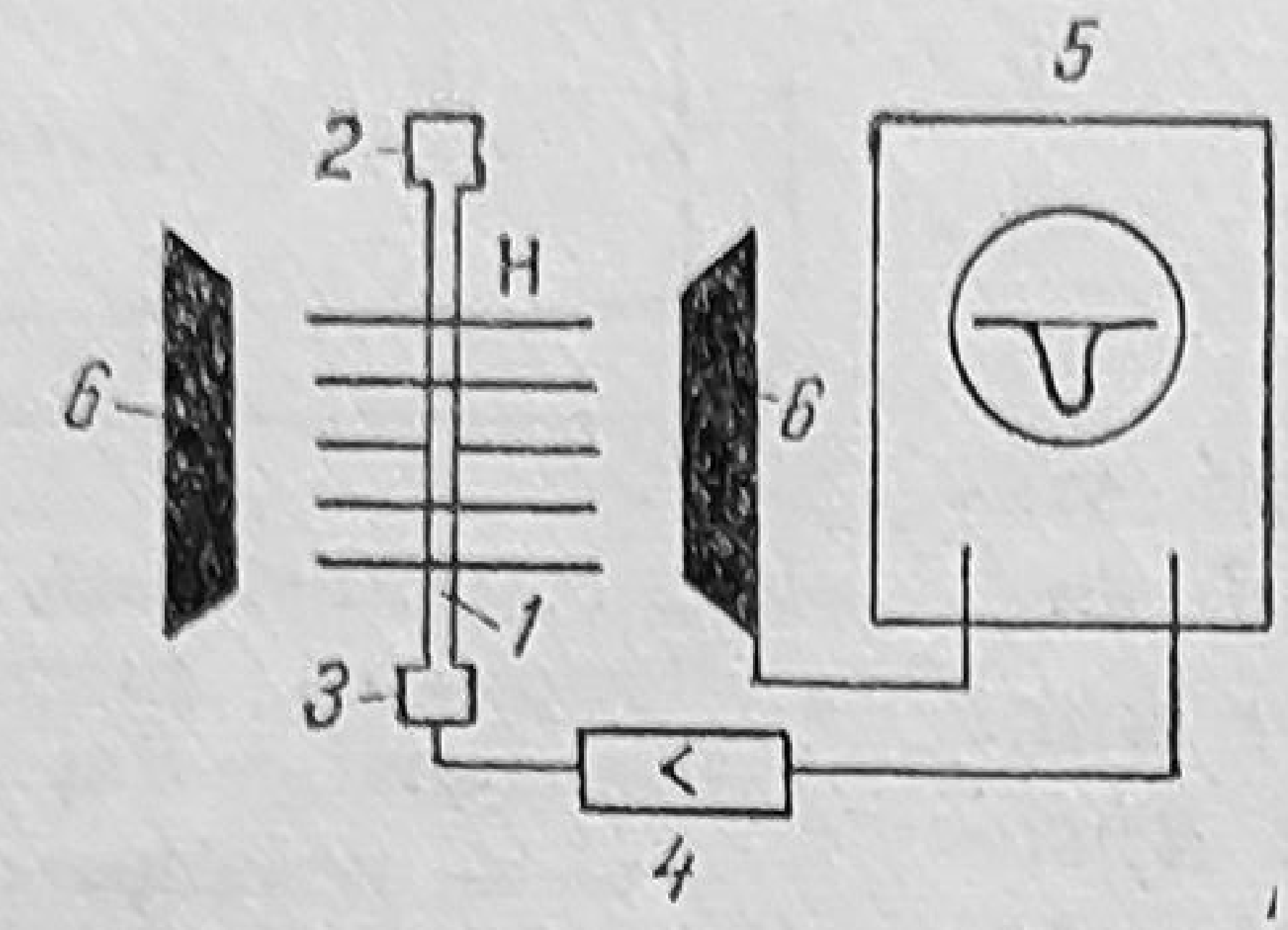


Fig. 5.17 Schema de principiu a instalației pentru determinarea spectrului *RPE*:

1 — tub magnetic cu proba de analizat; *2* — emițător de microunde; *3* — receptor; *4* — amplificator; *5* — oscilograf; *6* — electromagnet.

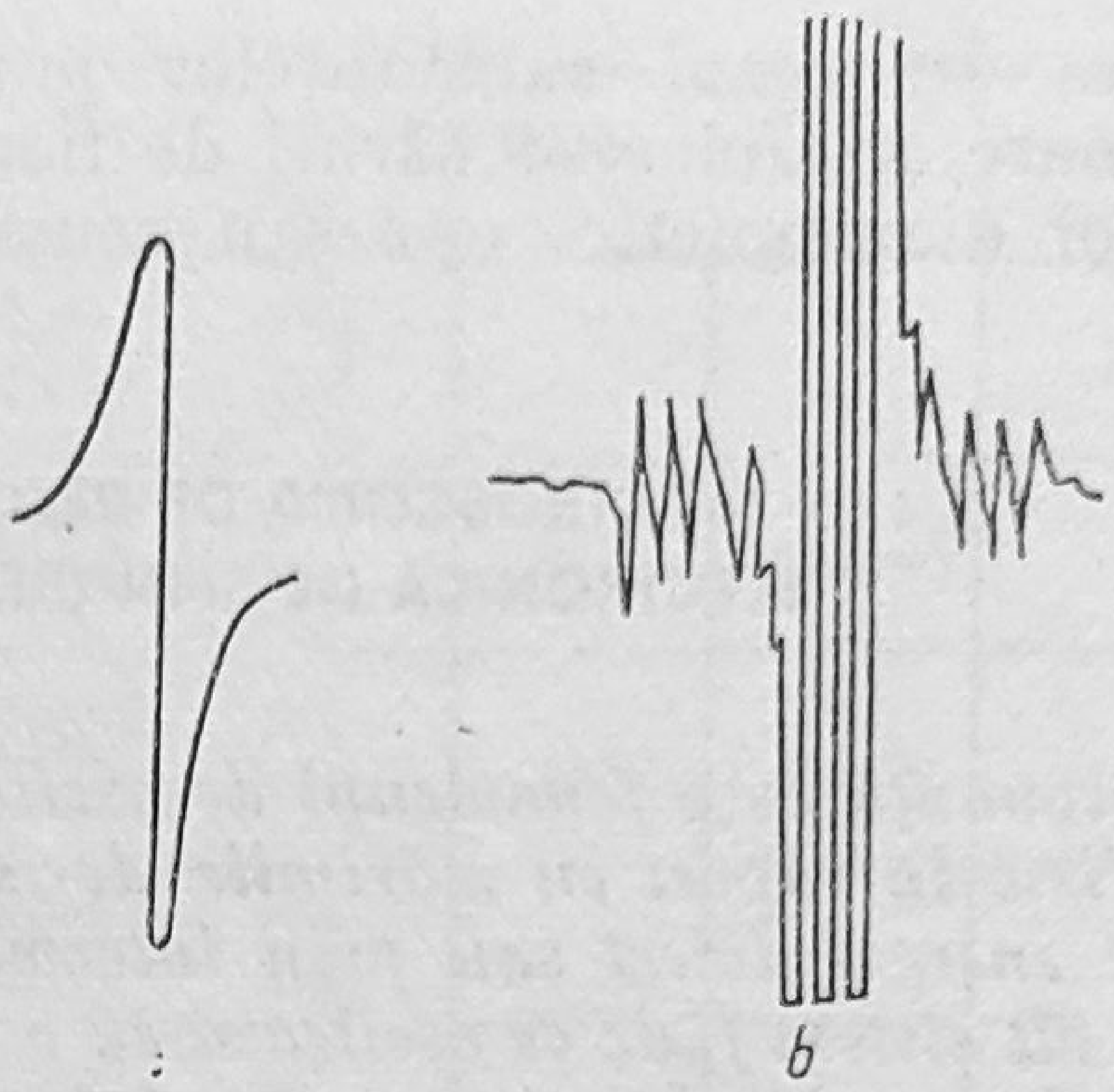


Fig. 5.18 Spectrul *RPE*:

a — al Gd^{3+} în soluție 0,15 *M*; *b* — al $K_3[Cr(CN)_5NO] \cdot H_2O$ în soluție de $3 \cdot 10^{-3}$ *M*.

porțională cu densitatea electronului impar de la atomul respectiv, ea referindu-se la distanța măsurată în spectru, dintre liniile componente ale multipleților corespunzînd unei anumite scindări.

5.4.11. REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ (RMN)

Rezonanța magnetică nucleară are la bază un fenomen asemănător cu rezonanța electronică de spin și anume, faptul că *unele nuclee atomice prezintă asemănător electronului, un moment magnetic de spin nuclear* (μ_n) *capabil să se orienteze într-un cîmp magnetic exterior H și să interacționeze cu o radiație electromagnetică de frecvență* ν *corespunzătoare*. În mod analog cu rezonanța electronică de spin, condiția de rezonanță este dată de relația:

$$h\nu = g\mu_n H. \tag{5-11}$$

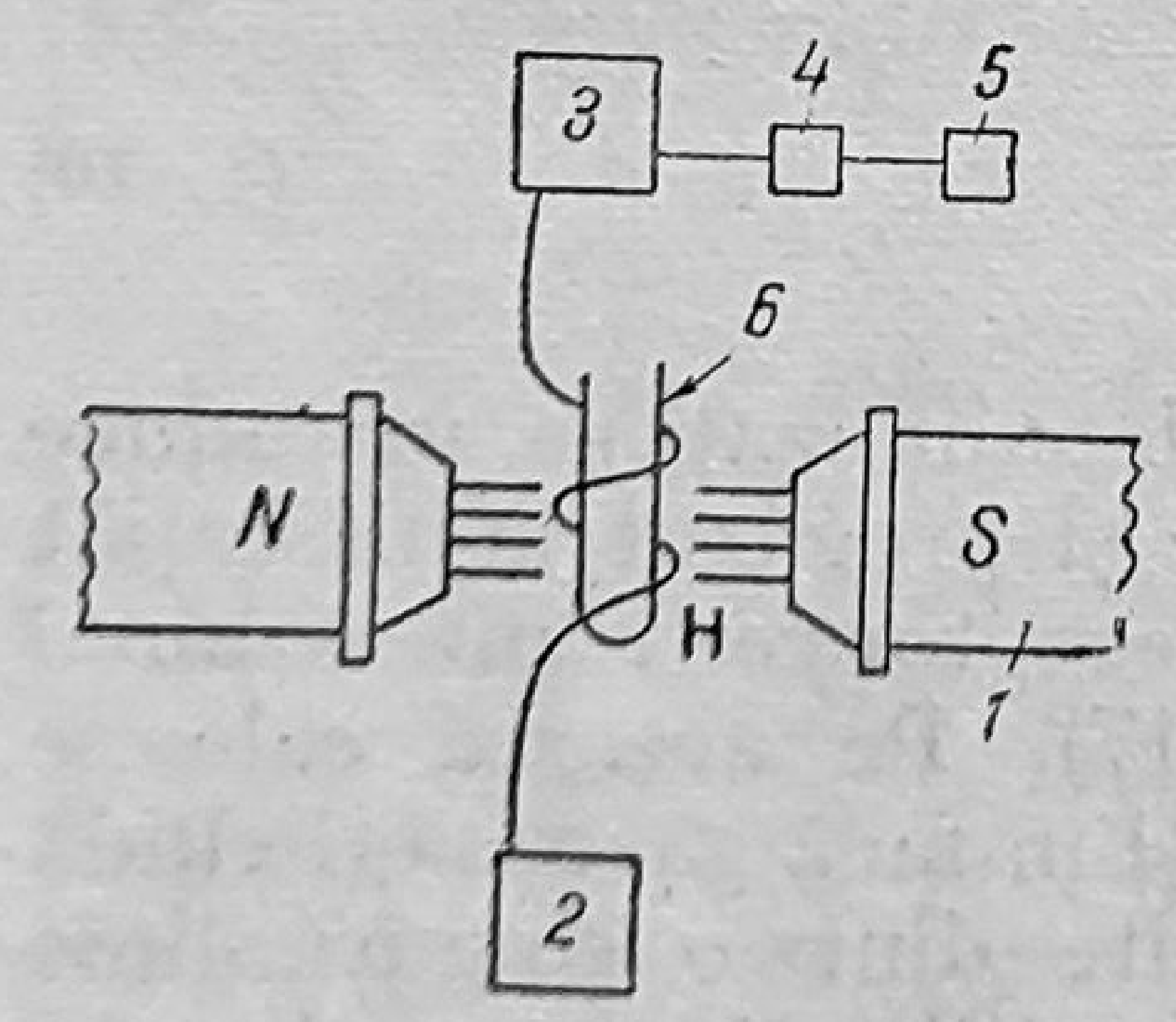


Fig. 5.19 Schema de principiu a instalației pentru determinarea spectrului *RMN*:

1 — electromagnet; *2* — radioemițător; *3* — detector de radiofrecvență; *4* — oscilograf; *5* — înregistrator; *6* — proba de analizat.

Schema unei instalații *RMN* cuprinde un emițător de unde scurte care generează un cîmp electromagnetic alternativ, perpendicular pe cîmpul produs de un electromagnet (fig. 5—19). La rezonanță în urma absorbției de energie, în probă se pot măsura ori radiația electromagnetică absorbită, ori radiația emisă. Semnalul este transmis printr-un amplificator de înaltă frecvență cuplat cu un amplificator de joasă frecvență la un oscilograf. Frecvențele cîmpului magnetic se modifică prin baleiajul curentului electromagnetic, spectrul *RMN* fiind dat de curba de absorbție a energiei electromagnetice de către compusul studiat în funcție de frecvență (fig. 5—19). Analiza spectrelor *RMN* constă în determinarea exactă a deplasărilor chimice pentru toți protonii precum și a constantelor de cuplaj.

5.5. PROPRIETATEA METALELOR DE A FORMA ALIAJE

Cu toate că natura a pus la dispoziția specialiștilor un număr relativ mare de metale, ele se dovedesc insuficiente spre a satisface prin proprietățile lor nevoile tehnicii moderne. Această lipsă o suplinesc un număr impresionant de mare de *aliaje*, capabile să ofere cele mai variate și subtile *proprietăți fizico-chimice (tabela 5—15)*.

Tabela 5—15

Principalele aliaje metalice

Denumire	*Compoziție, %*	*Întrebuințări, caracteristici*
Alamă	55—90 Cu; rest Zn	Armături
Alamă forjabilă	60 Cu; 40 Zn	Construcții mașini
Alamă pentru piese lustruite	70 Cu; 30 Zn	
Alamă tare	58 Cu; 40 Zn; 2 Pb	Armături, garnituri
Alpaka (argentan)	46—66 Cu; 19—31 Zn; 13—36 Ni	Rezistente la coroziune
Aur 14 carate	58 Au; 14—28 Cu; 4—28 Ag	Bijuterii
Aur 18 carate	75 Au; 10—20 Ag; 5—15 Cu	Bijuterii
Bronz	35—98 Cu; 2—65 Sn	Construcții mașini
Bronz-aluminiu	80—98 Cu; 2—20 Al	Tare, rezistent la apa mării
Bronz-artilerie	88 Cu; 11 Sn; 1 Zn	Lagăre, țevi tun
Bronz de fosfor	72—95 Cu; 4—12 Sn; ⩽ 20 Zn; < 0,58 P	Rezistență mecanică mare
Constantan	60 Cu; 40 Ni	Termoelemente, rezistențe
Duraluminiu	2,5—5,5 Cu; 0,2—1 Si, max. 1,2 Mn; 0,2—2 Mg, rest Al.	Construcții mașini
Elektron AM 503	0—0,1 Al; 0—0,1 Zn; 1,5—2,2 Mn; 0—0,3 Si; rest Mg.	Cilindrii motoare
Kanthal	20 Cr; 5 Al; 1,5—3 Co; rest Fe	Rezistențe electrice pînă la 1350 °C
Metal-monel	65—70 Ni; 25—30 Cu; rest Fe + Mn + Si + + C + S + P	Palete turbină cu aburi
Nichelină	55—68 Cu; 19—33 Ni; ⩽ 18 Zn	Rezistență mare
Oțel V 2 A	⩽ 0,1 C; 18 Cr; 8 Ni; rest Fe	Anticorosiv, instalații chimice
Widia	5,4—8 C; 5,5—11 Co; 0,7 sau 12 Ti, rest W	Cuțite strung

Aliajele într-un sens mai larg se pot defini ca *materiale cu proprietăți metalice constituite din două sau mai multe elemente dintre care cel puțin elementul predominant este metal.*

În linii mari aliajele se obțin prin :

— difuzie în stare lichidă, adică prin topirea împreună a componentelor sau prin difuzie în stare solidă, la încălzirea componentelor aflate în contact ;

— condensarea din fază gazoasă ;

— precipitarea combinată cu electroliza din soluții apoase.

Din punctul de vedere al componentelor, aliajele se clasifică în *binare, ternare,* ş.a.m.d.

5.5.1. FAZE, CLASIFICAREA FAZELOR

Ceea ce caracterizează în mod deosebit aliajele sînt *fazele*, adică *partea omogenă din punct de vedere fizic* (solid, lichid, gazos). La studiul aliajelor deosebim două tipuri principale de faze : faze constituite dintr-un compus chimic sau dintr-o soluție solidă.

În cazul *fazelor formate dintr-un compus chimic, atomii elementelor se găsesc într-un anumit raport cantitativ în moleculă*, toată faza fiind alcătuită din moleculele compusului chimic ce poate fi exprimată printr-o formulă oarecare (Ag_3Al, Au_3Al, Cu_5Zn_8...)

Soluțiile solide au atomii elementelor combinați la fel de intens ca în compusul chimic, fără a rezulta molecule de o anumită compoziție. Concentrația soluțiilor solide în cazul unor aliaje cum sînt : Cu-Ni, Ag-Au, Cu-Au, Bi-Sb, Fe-Co, Fe-Ni și altele se exprimă prin conținutul cantitativ al componentelor în procente în raport cu greutatea aliajului.

Dintre metale, tendința de a forma serii continue de soluții solide se întîlnește la :

— metalele înrudite din punct de vedere chimic cum sînt cele aparținînd aceleiași grupe sau subgrupe (K-Rb, Au-Ag, Au-Cu,...) și

— la metalele din subgrupe nu prea îndepărtate (Cu-Ni, Cu-Pd, Ag-Pd, Au-Mn, Au-Ni, Au-Pt, Fe-Mn, Fe-Ni, Fe-V, Pt-Rh, Pt-Ir...).

Metalele foarte deosebite din punct de vedere al electronegativității au capacitate limitată de a forma soluții solide, în schimbul lor le sînt caracteristice combinațiile intermetalice. *Pentru obținerea soluțiilor solide, este necesar ca metalele componente să fie înrudite din punct de vedere chimic și să fie izomorfe, să aibă rețele asemănătoare, între valorile razelor atomice diferențele să nu fie mai mari de 15%, iar stările de oxidare să fie apropiate.*

5.5.2. CLASIFICAREA ALIAJELOR DUPĂ FAZE

Structural aliajele se pot clasifica în:

— **aliaje eterogene** (*de tip I*) constituite din două sau mai multe faze în stare solidă, caracterizate prin aceea că metalele componente după solidificare nu se mai dizolvă unul în altul, aliajele fiind amestecuri mecanice ale partenerilor (Pb+Sb, Bi+Cd, etc.) ;

— **aliaje omogene** conținînd o singură fază în stare solidă, cum sînt aliajele omogene (tip II) ale căror elemente după solidificare se dizolvă în orice proporţie între ele, dînd naştere la soluţii solide (Bi+Sb, Cu+Ni, Ag+Au,. . .) şi aliajele formate după solidificare din combinaţii chimice (Al_3Mg_4, Cu_3Sn, Cu_5Sn, . . .) ;

— **aliaje omogene-eterogene** (tip I + II) ale căror componente după solidificare se pot dizolva parţial între ele, dînd naştere la soluţii solide (Ag+Cu, Pb+Sn, . . .).

5.5.3. REŢELELE CRISTALINE ALE FAZELOR

Fazele pe bază de compuşi chimici *cristalizează* în *reţele moleculare*, iar cele de *tip soluţii solide în reţele de substituţie* sau de *interstiţie*. Reţelele de substituţie rezultă atunci cînd atomii unuia din componenţi sînt substituiţi din reţeaua sa de atomii celuilalt component, substituţia putînd fi ordonată sau neordonată (fig. 5—20). În reţelele de interstiţie, atomii unuia din metale se situează în golurile celuilalt metal.

Reţelele cristaline de obicei sînt *suprareţele*, adică *reţele ordonate ce se obţin prin rearanjarea atomilor din reţelele iniţiale într-o nouă simetrie corespunzătoare aliajului dat.*

Aliajele diferă de elementele componente prin proprietăţile fizice şi prin reţelele cristaline, cu atît mai mult cu cît diferenţa de electronegativitate dintre metale este mai mare.

5.5.4. ANALIZA TERMICĂ, DIAGRAME DE ECHILIBRU

Procesul de transformare al unei faze în alta, fiind însoţit de degajarea sau absorbţia de căldură, aliajele se pot studia pe baza *analizelor termice*. În acest scop, o serie de aliaje de compoziţii diferite, pe care le pot forma două sau mai multe elemente bine definite, se aduc în stare topită, apoi se răcesc uniform urmărindu-se variaţia temperaturii în timp cu ajutorul unui termoelement. Spre deosebire de metalele pure, toate aliajele cu excepţia unuia singur ce corespunde *punctului eutectic*, au două puncte critice de solidificare, marcînd începutul şi sfîrşitul solidificării.

Punctul unde coborîrea regulată a temperaturii se opreşte sau se încetineşte obţinîndu-se un palier, se numeşte *punct critic*. Aliajul format dintr-un amestec mecanic de două sau mai multe faze solide cristalizate simultan dintr-o soluţie solidă la temperatură constantă, inferioară punctelor de topire ale componentelor, se numeşte *eutectic*.

Aşezînd pe abscisă concentraţiile aliajului iar pe ordonată temperaturile critice şi cele de topire ale metalelor pure, se obţin *diagrame de echilibru*.

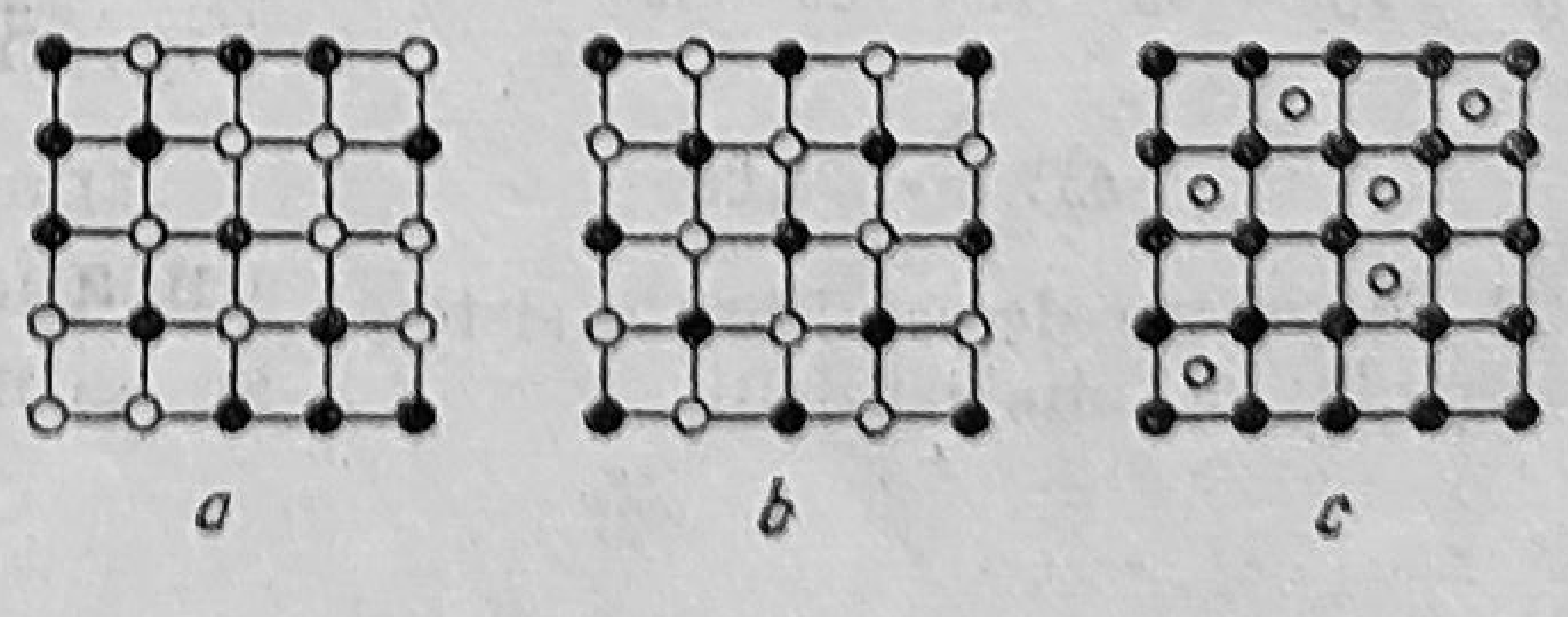


Fig. 5.20 Reţele de substituţie:
a — neordonată; *b* — ordonată;
c — interstiţială.

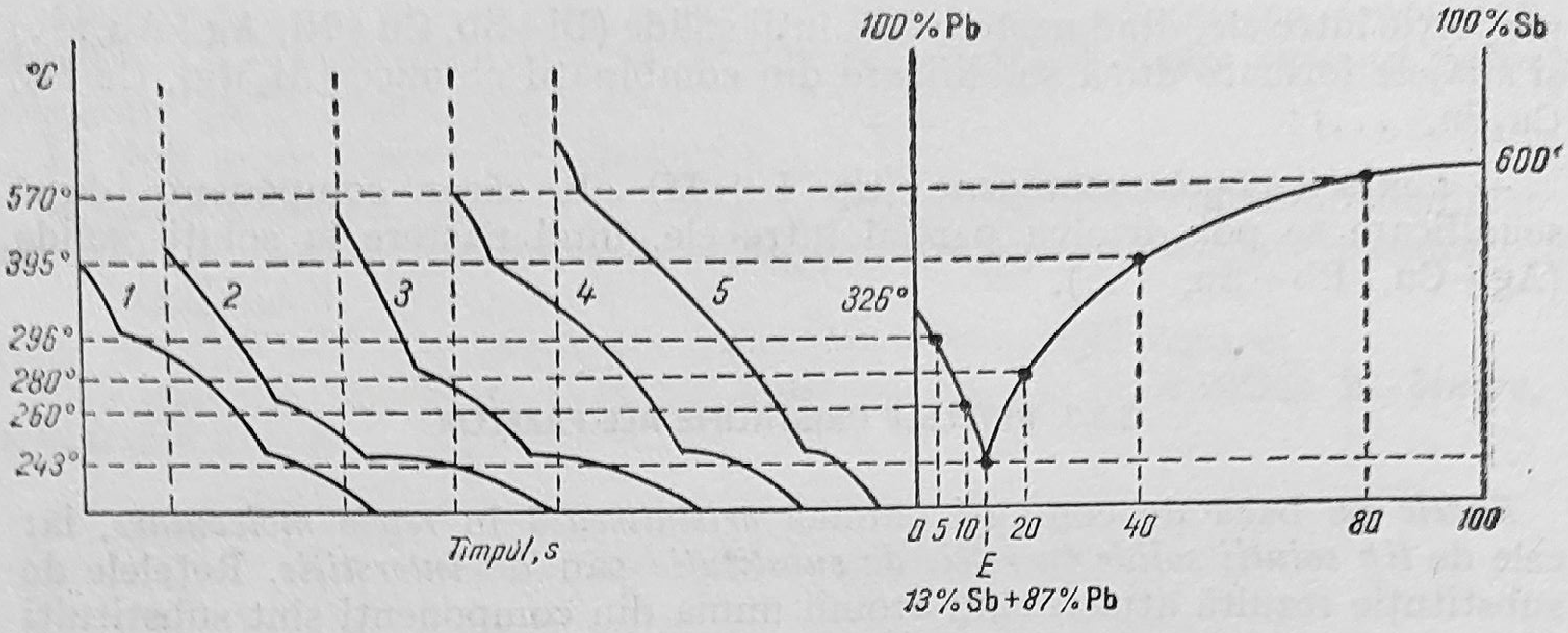


Fig. 5.21 Construirea diagramei de echilibru a sistemului de aliaje Pb-Sb pe baza curbelor de răcire:
1 — aliaj cu 5% Sb; 2 — aliaj cu 10% Sb; 3 — aliaj cu 20% Sb; 4 — aliaj cu 40% Sb; 5 — aliaj cu 80% Sb.

De exemplu, pentru construirea diagramei de echilibru a aliajului Pb+Sb (fig. 5—21) se face analiza termică a cel puţin cinci aliaje de Pb+Sb cu conţinut de 5,10,20,40 şi 80% Sb şi li se determină temperaturile critice. Pe baza datelor obţinute se alcătuieşte diagrama de echilibru în coordonate temperatură-concentraţie, eutecticul corespunzînd la 13% Sb + + 87% Pb (*p.t.* = 243 °C).

În sistemele metalice diagramele se utilizează în vederea aprecierii structurii interne a aliajelor, formarea combinaţiilor între componenţi, cristale mixte, compoziţia lor şi unele proprietăţi.

5.5.5. PRINCIPALELE TIPURI DE ALIAJE BINARE

Cele mai frecvente tipuri de aliaje binare sînt: *aliajele de tip I, aliajele de tip II, de tip I-II* şi *aliajele de compuşi intermetalici.*

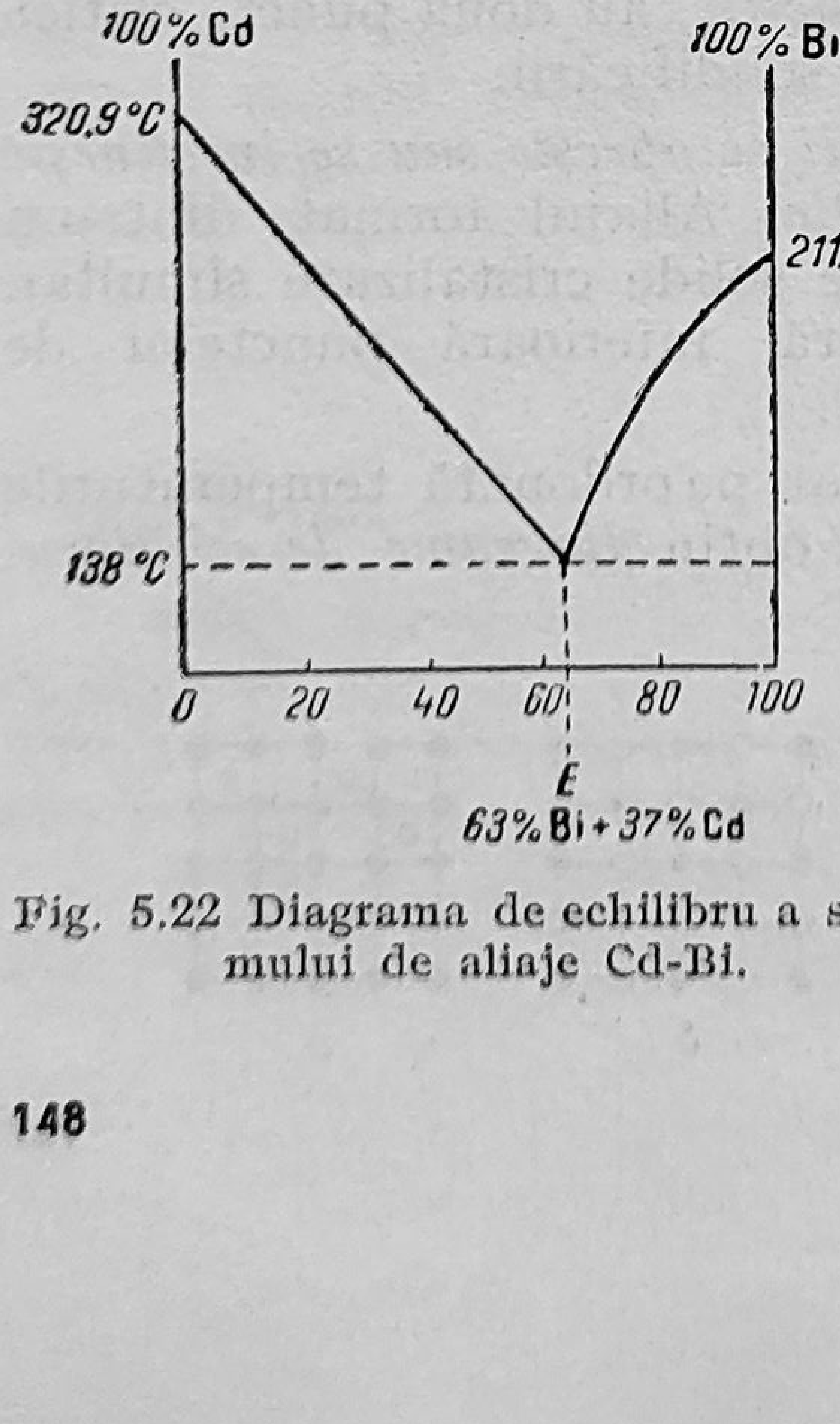


Fig. 5.22 Diagrama de echilibru a sistemului de aliaje Cd-Bi.

5.5.5.1. ALIAJE ETEROGENE DE TIP I (ALIAJE CU EUTECTIC)

Cele două metale solubile în orice proporţie în stare lichidă, după solidificare devin complet insolubile, formînd un amestec eterogen caracterizat prin existenţa unui eutectic, cum este cazul aliajelor Pb+Sb (fig. 5—21) şi Bi+Cd (fig. 5—22).

Analizînd diagrama de echilibru pentru un aliaj 50% Pb şi 50% Sb (fig. 5—21) se constată următoarele:

— la 600 °C, temperatura de topire a Sb, există o soluţie saturată în stibiu şi plumb;

— răcind amestecul la 480 °C rezultă o soluţie saturată în stibiu ce separă cristale de stibiu pur;

— continuînd răcirea se accentuează separarea Sb pînă se ajunge la eutectic.

Aliajele Pb-Sb se întrebuinţează la confecţionarea plăcilor de acumulatori, la protecţia cablurilor electrice şi telefonice, la conductele de apă potabilă, în industria chimică, iar în amestec cu Sn în tipografie.

5.5.5.2. ALIAJE OMOGENE DE TIP II (SOLUȚII SOLIDE DE METALE)

Aliajele ale căror componente sînt complet solubile atît în fază lichidă cît și după solidificare, formează *soluții solide omogene.* Pe diagrama de echilibru (fig. 5—23) curba *lichidus* indică temperaturile de începere a separării cristalelor de către amestecurile lichide. Ducînd orizontale din punctele de pe curba lichidus la abscisă, punctele rezultate pe curba *solidus*, exprimă compoziția cristalelor separate la o temperatură dată. În figura 5—23 se prezintă diagrama de echilibru a aliajului Cu+Ni iar în figura 5—24 diagrama aliajului Bi+Sb. Aliaje asemănătoare formează: Cu+Au, Cu+Ni, Fe+Co, Fe+Ni și altele. Dintre acestea aliajele Cu+Ni se utilizează ca rezistențe electrice, cele de Cu+Au și Ag+Au în industria bijuteriilor iar aliajele Fe+Co și Fe+Ni ca materiale anticorozive, etc.

5.5.5.3. ALIAJE DE TIP I ȘI II

Aliajele de tip I și II se evidențiază prin faptul că *după solidificare cele două componente sînt parțial solubile separînd cristale mixte.* Diagrama de echilibru este o asociere a celor două tipuri de diagrame corespunzătoare aliajelor cu eutectic și omogene (fig. 5—25) în care: soluția solidă α este bogată în componenta A și săracă în B; soluția solidă β, bogată

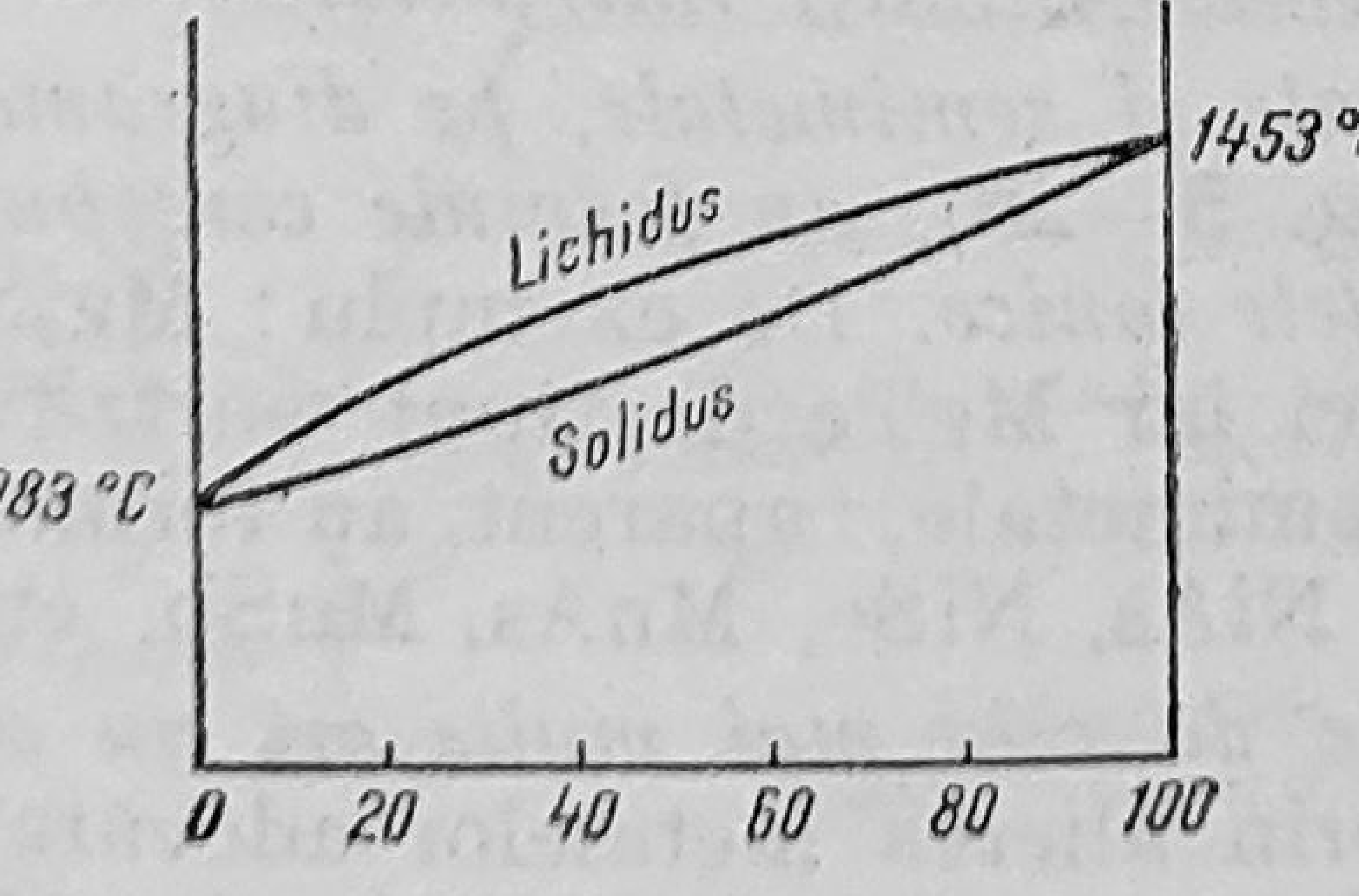


Fig. 5.23 Diagrama de echilibru a sistemului Ni-Cu.

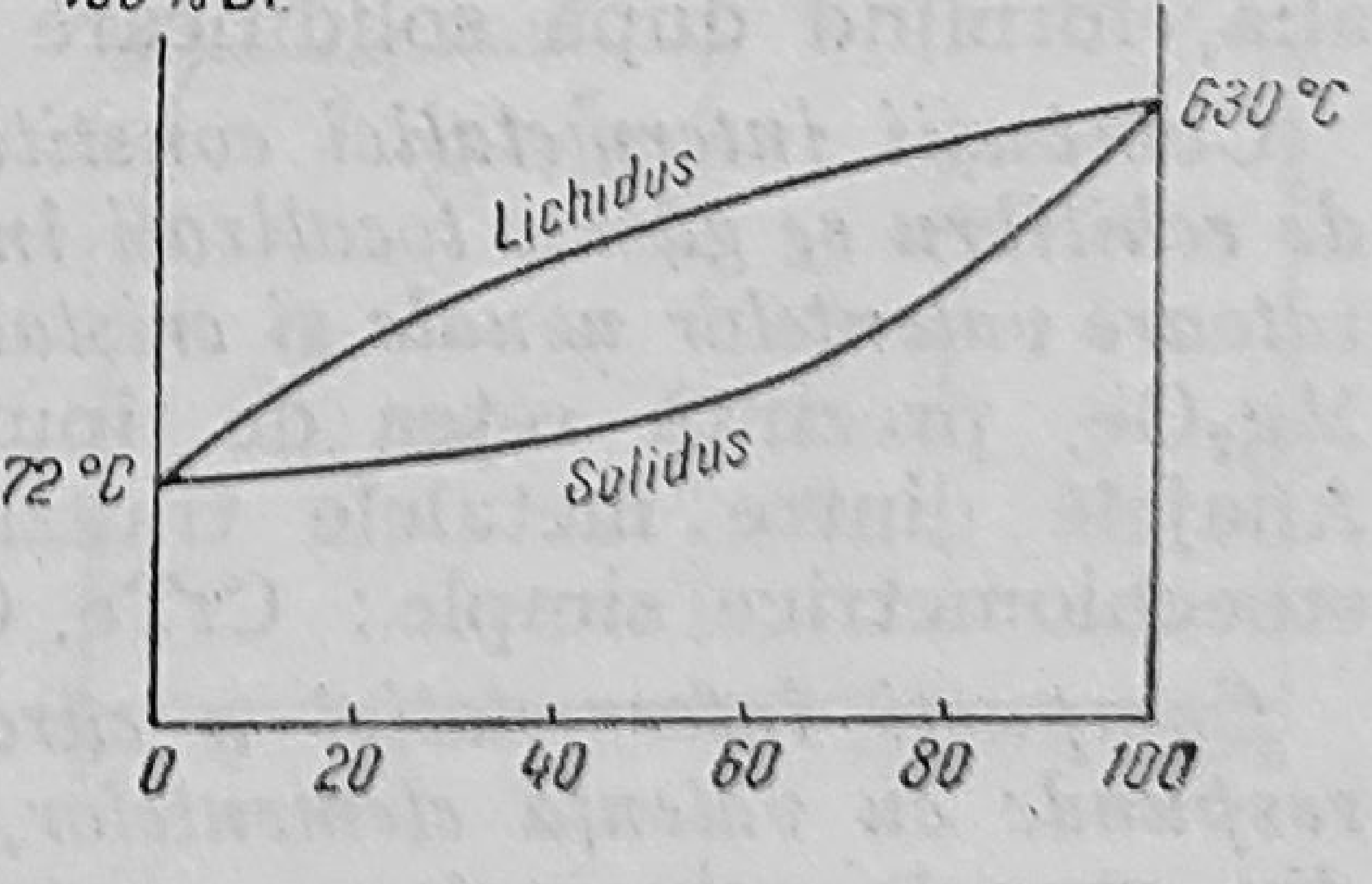


Fig. 5.24 Diagrama de echilibru a sistemului Bi-Sb.

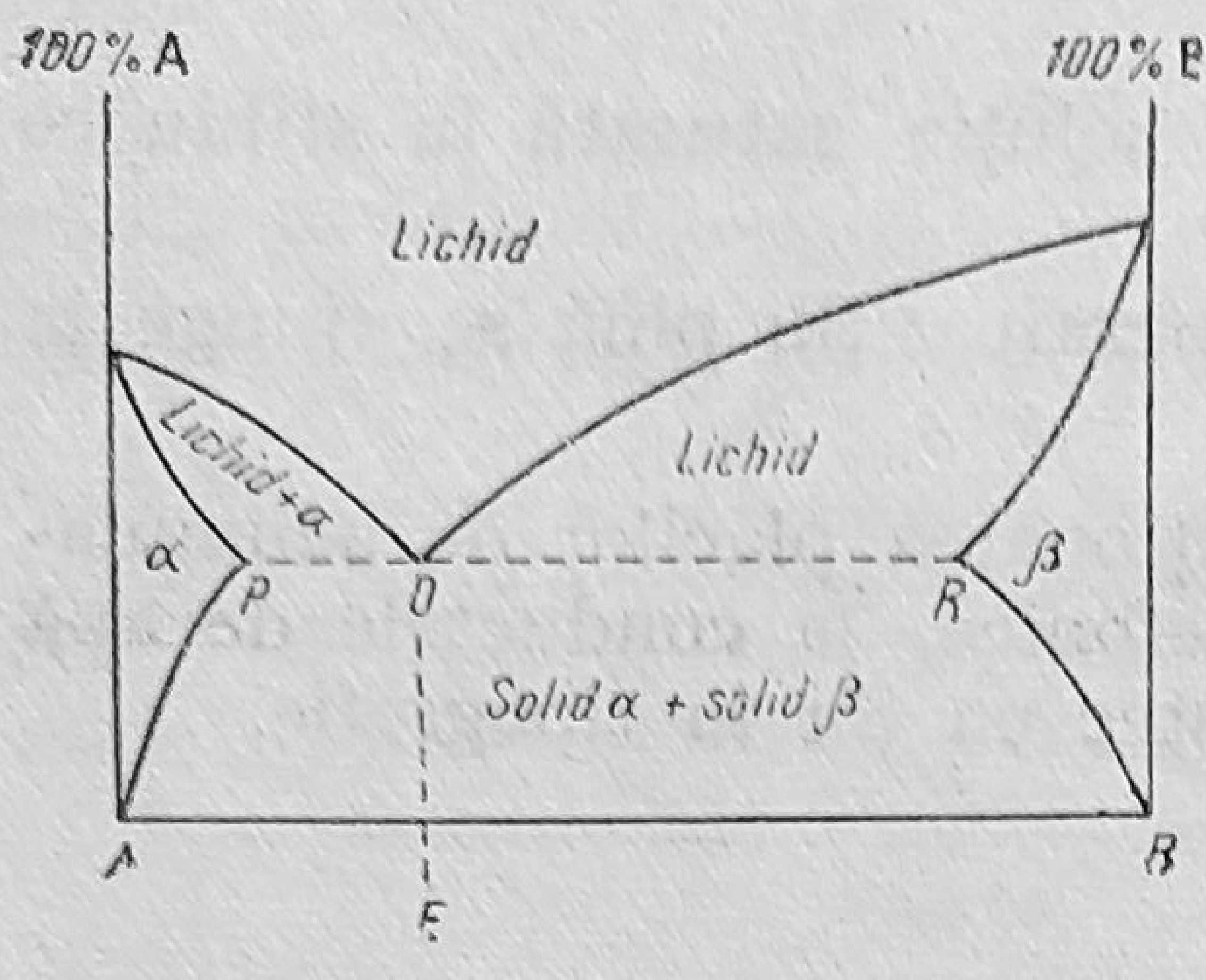


Fig. 5.25 Diagrama de echilibru a aliajelor de tip I + tip II.

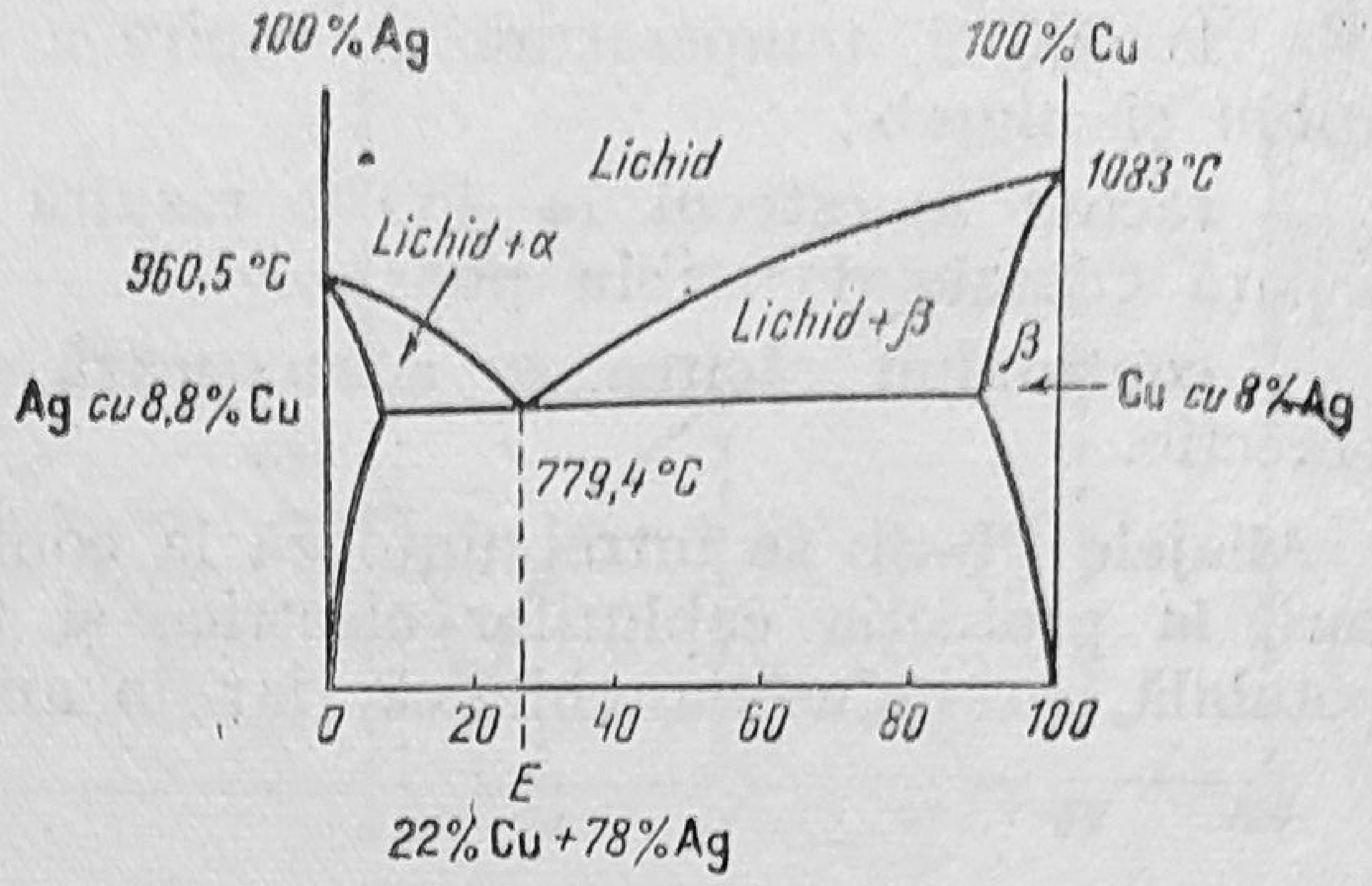


Fig. 5.26 Diagrama de echilibru a sistemului Ag-Cu.

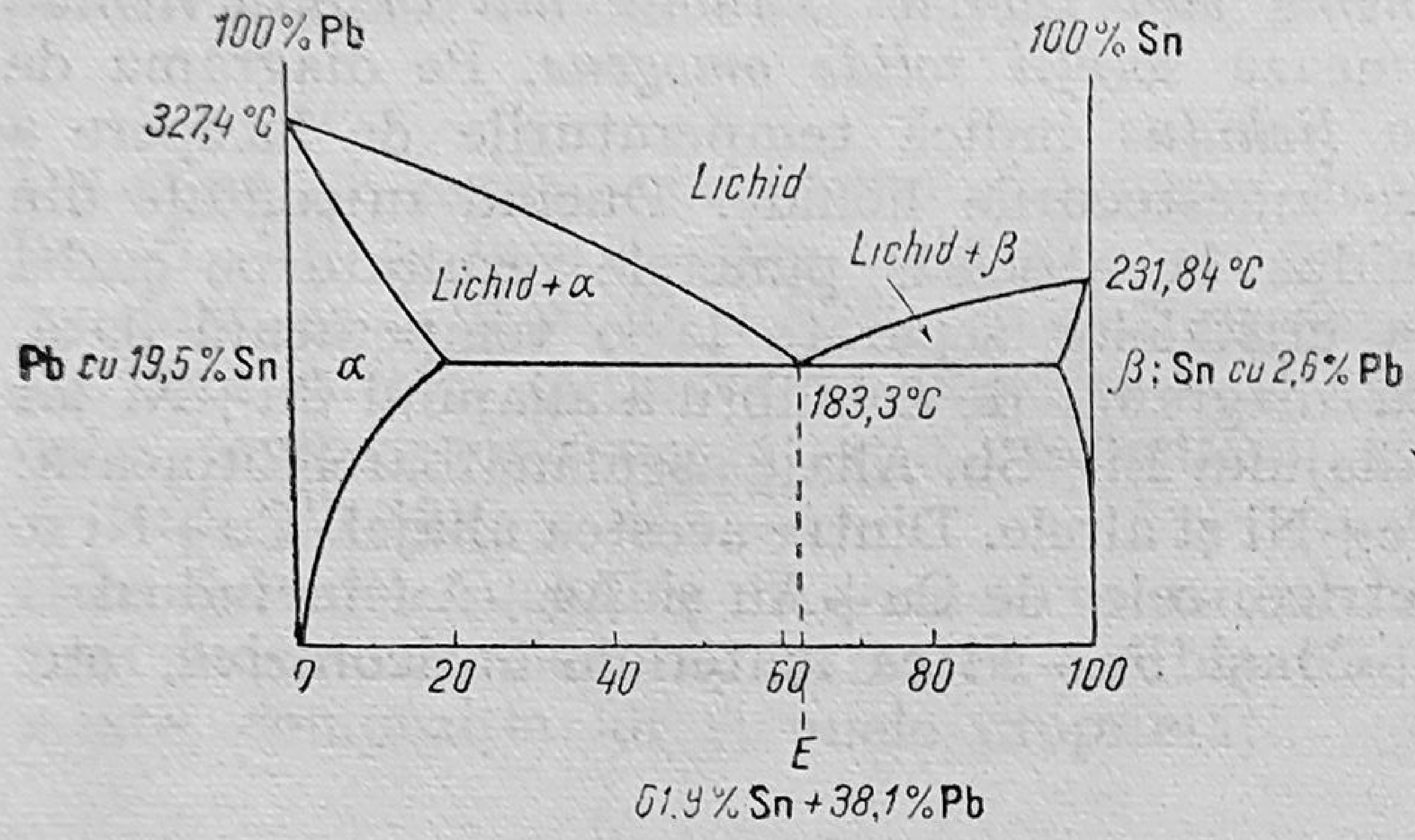


Fig. 5.27 Diagrama de echilibru a sistemului Pb-Sn.

în B şi săracă în A iar eutecticul este un amestec al celor două soluţii solide α şi β.

Exemple de aliaje de acest gen sînt: Ag-Cu (fig. 5—26), Pb-Sn (fig. 5—27) şi altele.

5.5.5.4. ALIAJE DE TIPUL COMPUŞILOR INTERMETALICI

Metalele mult deosebite prin electronegativitate, au tendinţa de a se alia, formînd după solidificare *compuşi chimici* numiţi *intermetalici*.

Compuşii intermetalici constituiţi din metale şi semimetale, pe diagramele de echilibru se găsesc localizaţi în maxime (fig. 5—28), *au formule corespunzătoare valenţelor uzuale şi cristalizează în reţele ionice*. De exemplu: Mg_2Si, Mg_2Ge, prezintă reţea de tipul antifluoritei iar MgTe de tipul würtzitei. Aliajele dintre metalele tranziţionale şi semimetale, aparent au formule stoechiometrice simple: CrTe, CrSb, CrSe, NiAs, NiSe, MnAs, MnSb, etc.

Compuşii intermetalici a căror compoziţie de cele mai multe ori nu corespunde cu valenţa elementelor, se obţin prin alierea metalelor adevărate din grupele principale cu metalele din subgrupe. (Cu_3Sn, $NiBi_2$, Ag_5Al_3, $PbPd_3$, Al_4La, $MgZn_5$, KCd_7, Cu_5Sn, $CaZn_{10}$, $NaZn_{12}$ ...). Acelaşi lucru se observă şi în cazul alierii metalelor tranziţionale cu cele din grupa II*B* ($CoZn_3$, Fe_5Zn_{21}, Cu_5Zn_8, Ag_5Zn_8, Au_5Cd_8, . . .). Uneori aceleaşi perechi de elemente îi pot corespunde o serie de combinaţii intermetalice cum este cazul Na+Sn: NaSn, $NaSn_2$, $NaSn_3$, $NaSn_4$, $NaSn_6$, Na_4Sn_3, Na_2Sn, Na_3Sn, Na_4Sn. La fel în sistemul Na+Hg se obţin o serie de combinaţii intermetalice dintre care nici una nu corespunde valenţei obişnuite a elementelor: NaHg, $NaHg_2$, $NaHg_4$, Na_3Hg, Na_3Hg_2, Na_5Hg_2, Na_7Hg_8.

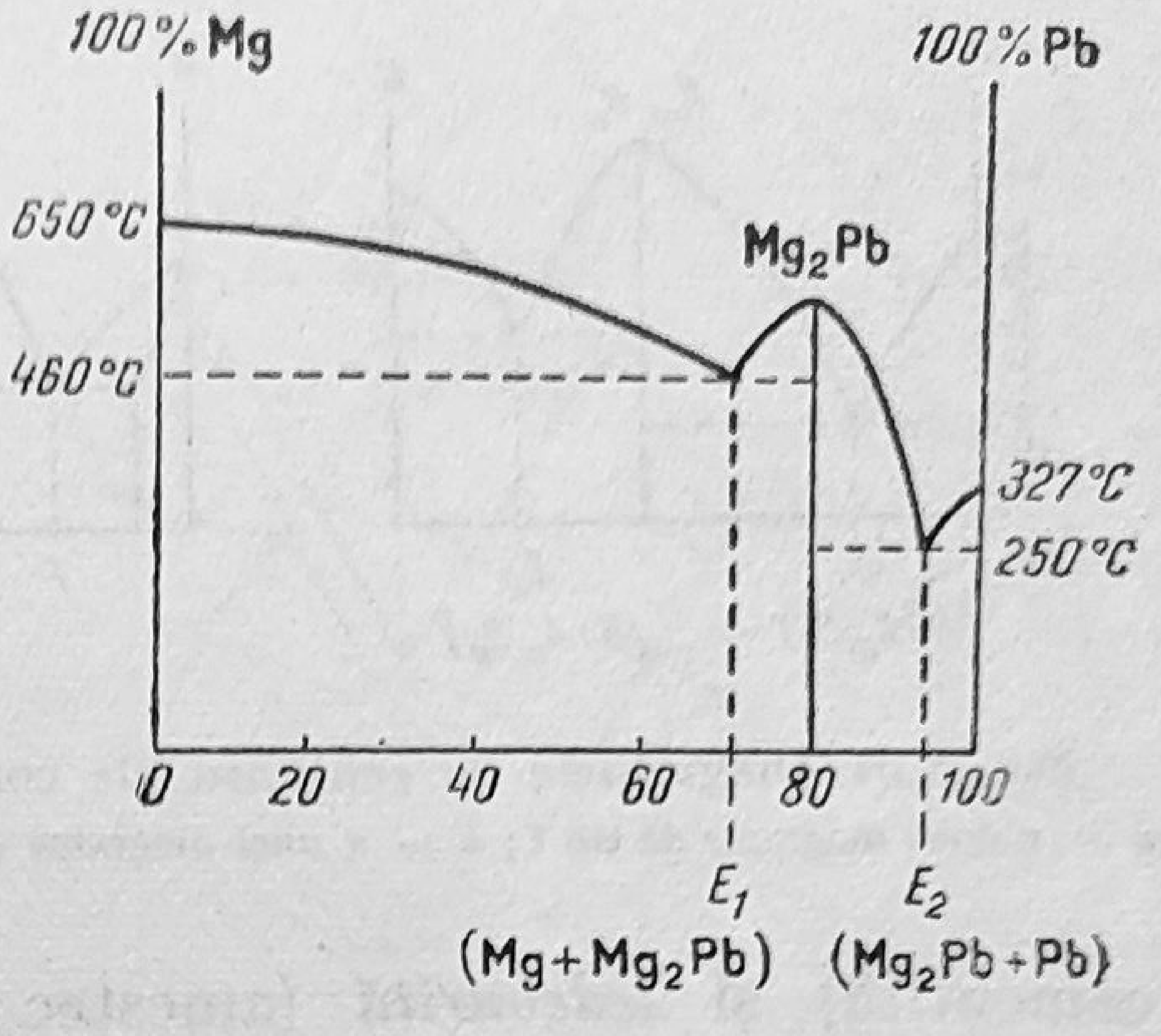


Fig. 5.28 Diagrama de echilibru a sistemului Mg-Pb cu formarea de compus chimic Mg_2Pb.

Combinaţiile intermetalice cu caracter de aliaje (soluţii solide) cu eutectic, rezultă la cald prin acţiunea elementelor nemetalice (C, Si, N, P . . .) asupra metalelor tranziţionale. De exemplu, în cazul fierului se cunosc: Fe_3P, Fe_2P, Fe_2Si, FeSi, $FeSi_2$, Fe_3Si_2, Fe_2N, Fe_4N, Fe_3C, Fe_2C şi altele. În figura 5—29 se prezintă diagrama de echilibru a sistemului Fe-Fe_3C, în care *cementita* (Fe_3C) compus cu 6,67% C este situată în dreapta diagramei, iar Fe pur în stînga. În cadrul acestui sistem se mai găsesc şi alte tipuri de soluţii solide cum sînt: δ *(ferită)*, γ *(austenită)*, şi α *(ferită)* precum şi cristale omogene de α-Fe, γ-Fe, Fe_3C şi compuşi eterogeni ca *perlita* (amestec eutectoid de 86,5% ferită şi 13,5%

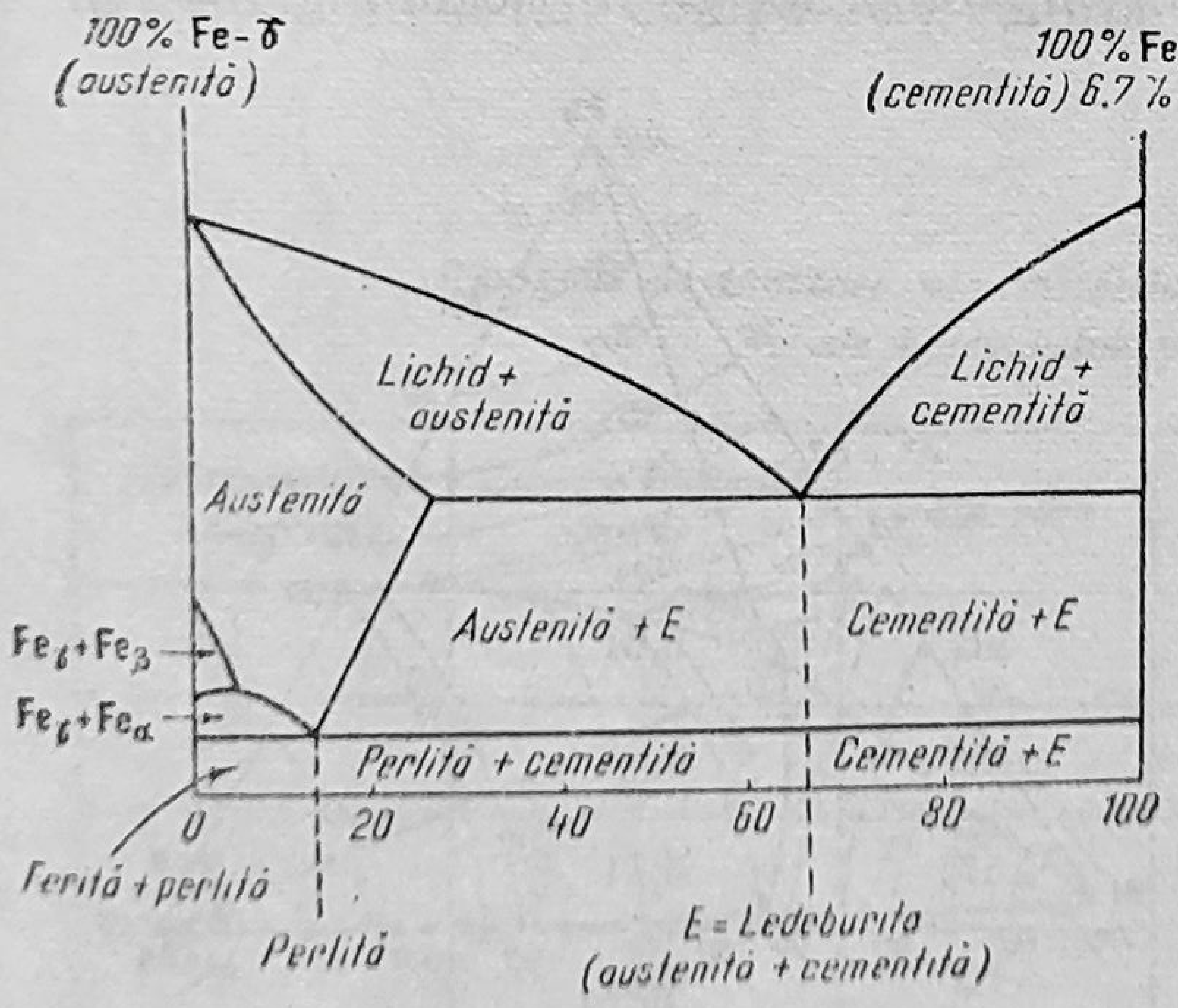


Fig. 5.29 Diagrama de echilibru a sistemului Fe-Fe_3C.

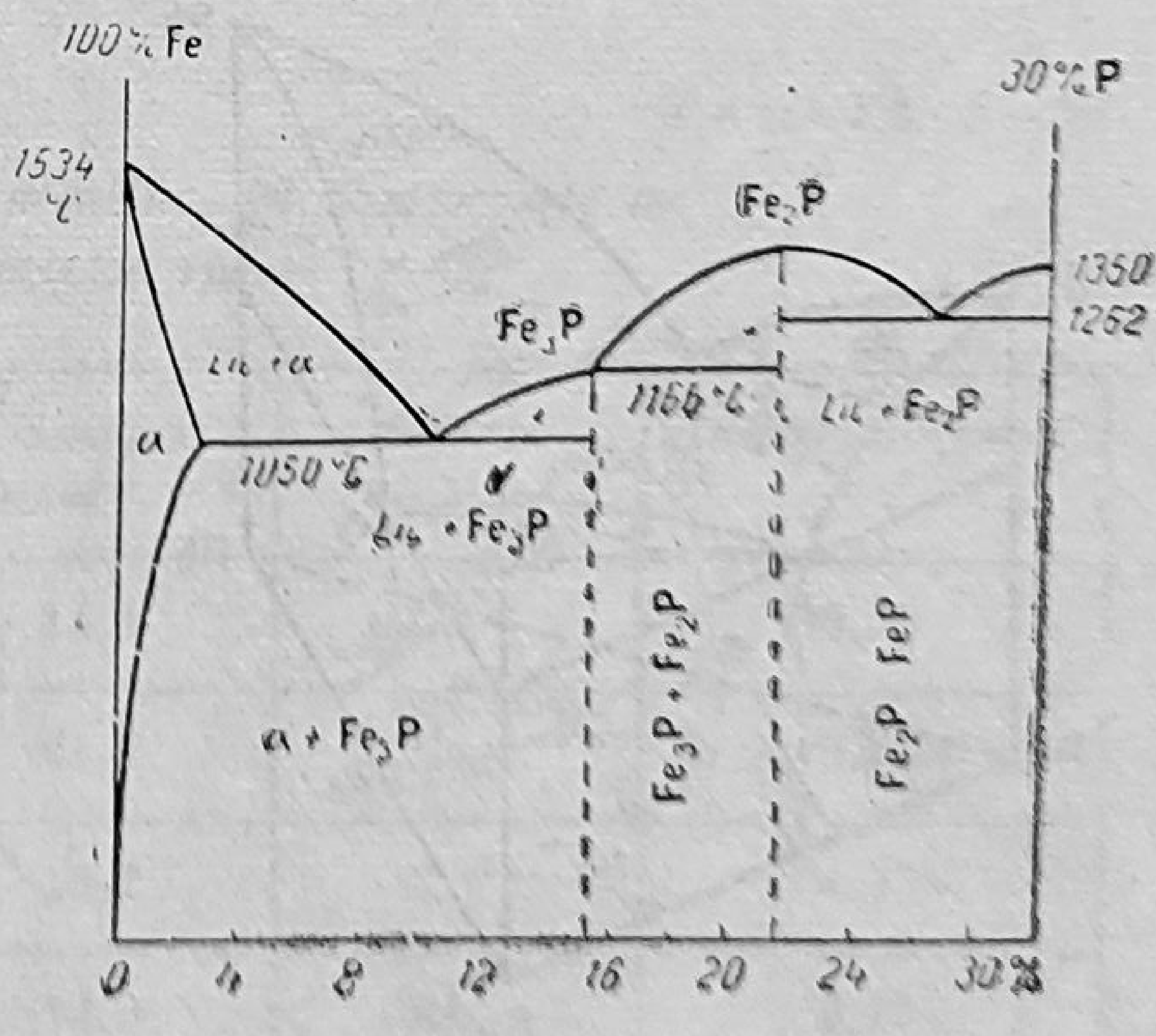


Fig. 5.30 Diagrama de echilibru a sistemului Fe-P.

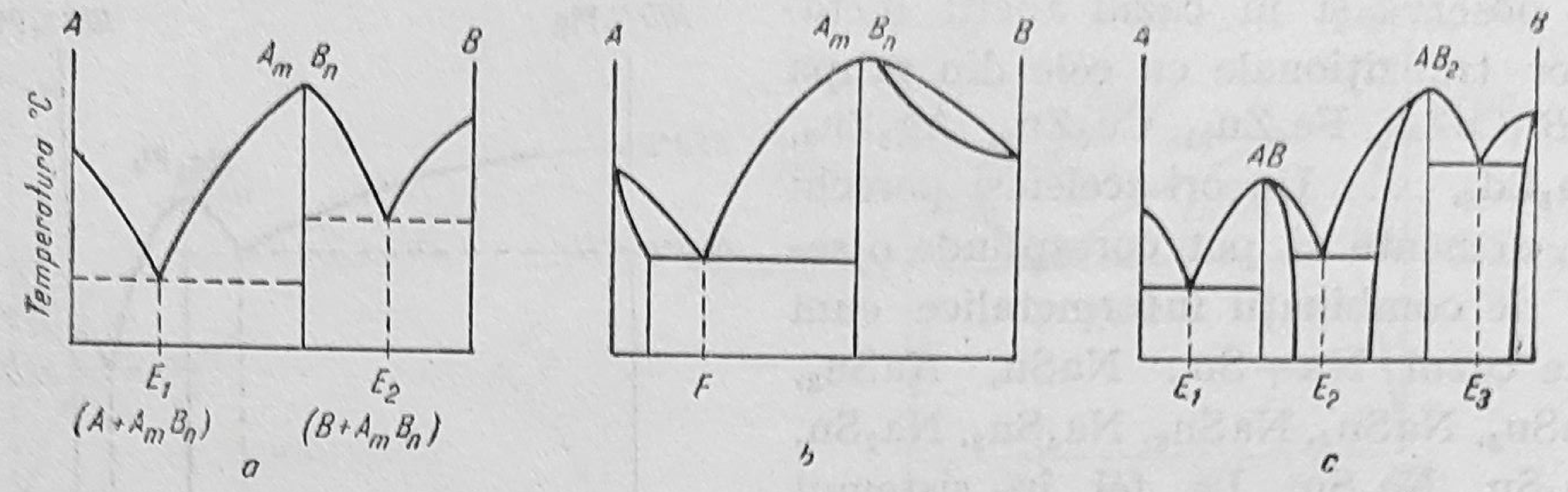

A
$A_m B_n$
B
Temperatura °C
E_1
$(A+A_mB_n)$
E_2
$(B+A_mB_n)$
a
A
$A_m B_n$
B
F
b
A
B
AB
AB_2
E_1
E_2
E_3
c

Fig. 5.31 Diagramele de echilibru ale compușilor intermetalici compuse din alipirea: a — a două diagrame de tip I; b — a unei diagrame de tip I cu una de tip I+II; c — a trei diagrame de tip I.

cementită) și *ledeburită* (amestec eutectoid cu 48% austenită și 52% cementită). Prin ferită se înțelege o soluție solidă de carbon în fier cu maximum 0,02% C, iar prin austenită o soluție cu maximum 2,06% C în γ-Fe. În figura 5—30 se dă diagrama de echilibru a sistemuluiFe-P.

Diagramele compușilor intermetalici sînt rezultatul alipirii a două sau mai multe diagrame din cele caracteristice aliajelor binare (fig. 5—31), iar rețelele cristaline fac parte din tipurile de rețele cunoscute: NaCl, CaF_2, NiAs, etc.

Compușii intermediari prezintă proprietăți metalice mai mult sau mai puțin pronunțate cum sînt: luciul metalic, opacitate, conductibilitate electrică, iar prin încălzire se topesc fără descompunere fiind stabili atît în stare solidă cît și lichidă.

5.5.6. DIAGRAME DE ECHILIBRU ÎN SISTEME TERNARE

Diagramele de echilibru ale sistemelor formate din trei componenți se construiesc în trei coordonate, în spațiu, avînd concentrațiile procentuale înscrise în planul orizontal iar valorile temperaturilor pe verticală (fig. 5—32).

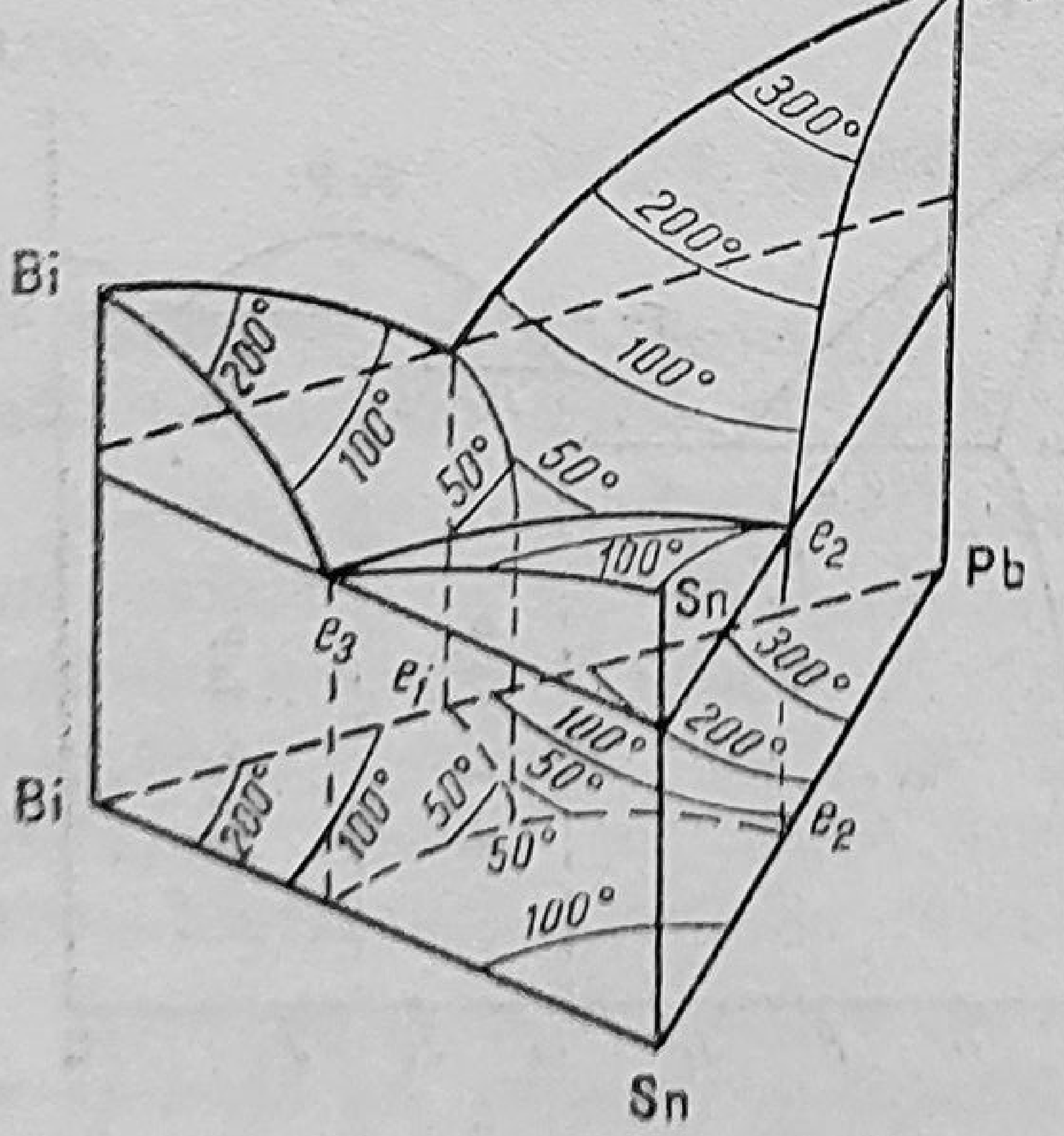

Pb
Bi
300°
200°
100°
200°
100°
50°
50°
100°
e_2
Sn
Pb
e_3
e_1
300°
200°
100°
50°
Bi
200°
100°
50°
50°
e_2
100°
Sn

Fig. 5.32 Diagrama de echilibru a sistemului ternar: Bi-Pb-Sn.

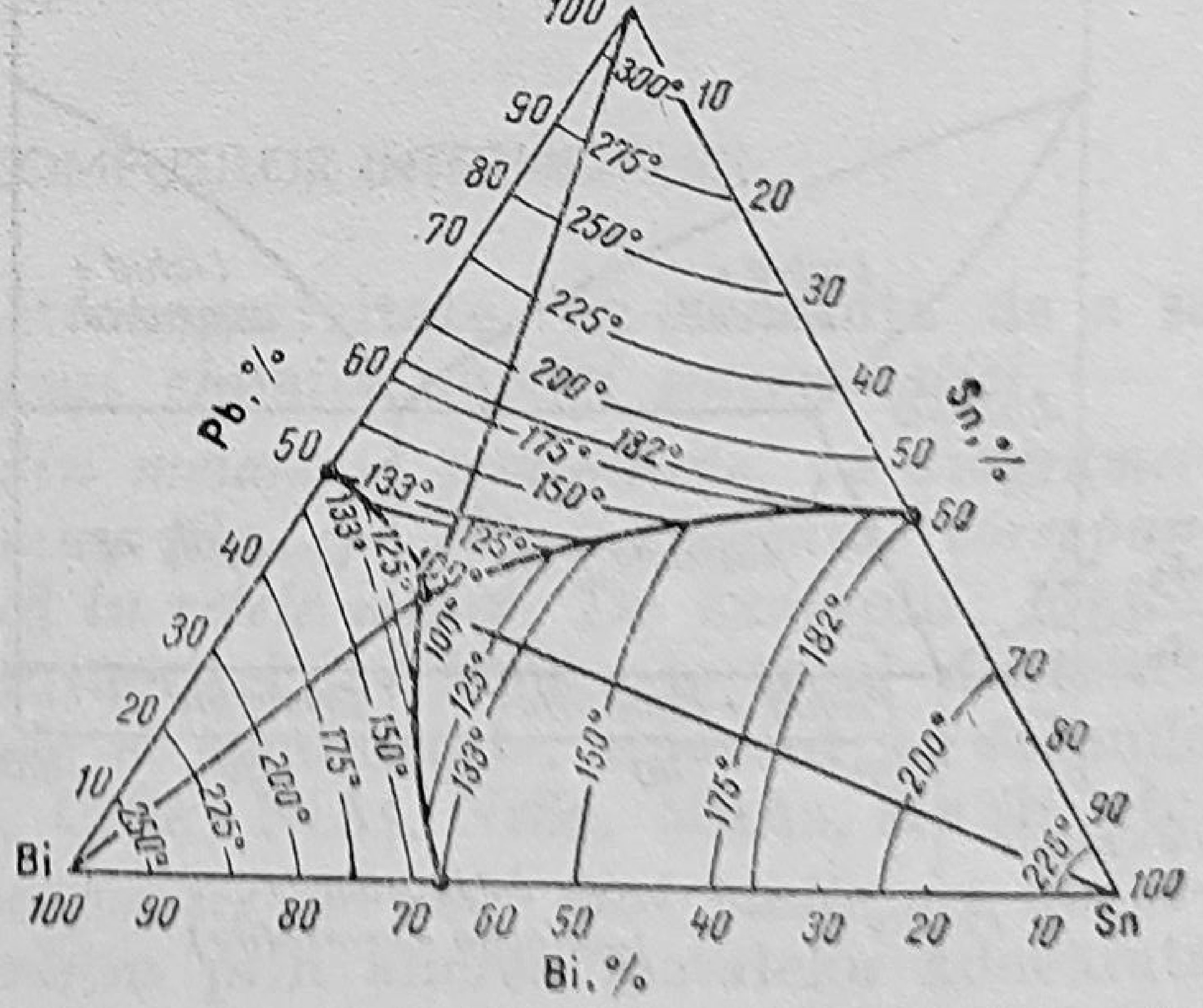

Pb
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Bi
Pb, %
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Sn
Sn, %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Bi, %
300°
275°
250°
225°
200°
175°
182°
150°
133°
133°
125°
125°
103°
100°
125°
150°
133°
150°
175°
182°
200°
225°
250°
225°
200°
175°
150°

Fig. 5.33 Triunghiul de concentrație al sistemului Bi-Pb-Sn.

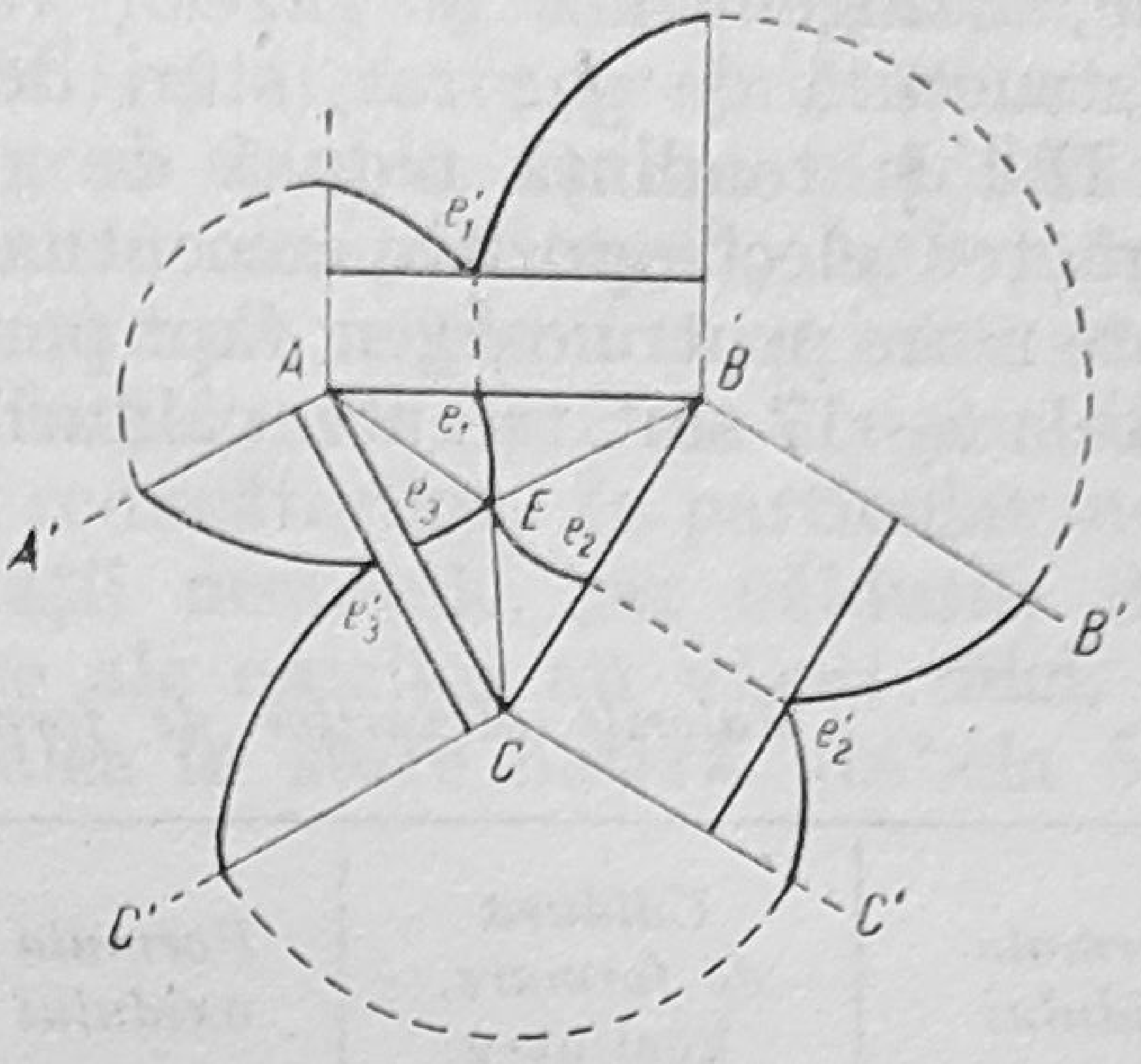


Fig. 5.34 Rabatarea diagramei de echilibru a unui sistem ternar.

De obicei se ia ca bază un triunghi echilateral (fig. 5—33). În figura 5—34 se prezintă modul de rabatare al unei astfel de diagrame de echilibru ternare.

5.6. CARACTERUL ELECTROPOZITIV AL METALELOR

Proprietatea elementelor, în particular a metalelor *de a ceda electroni și a trece în ioni pozitivi* se numește *electropozitivitate* și este strîns legată de o proprietate mai generală, electronegativitatea ce indică într-o scară unică atît *tendința de a forma ioni pozitivi cît și ioni negativi*.

Metalele din grupele principale, cu electronul distinctiv situat într-un orbital *s* sau *p*, au caracter electropozitiv accentuat, ce crește în grupă de sus în jos, o dată cu creșterea numărului atomic *Z*. Energia de ionizare în cazul lor atinge cele mai mici valori putînd să cedeze cu ușurință electronii valențiali sub acțiunea unui agent oxidant, căldură, etc. În tabela 5—16 se dau comparativ valorile energiilor de ionizare ale metalelor

Tabela 5—16

Energiile de ionizare ale metalelor alcaline, în comparație cu ale halogenilor și gazelor rare

Hidrogenul și halogenii	*Energii ionizare,* eV	*Gaze rare*	*Energii ionizare,* eV	*Metale alcaline*	*Energii ionizare,* eV
H	13,5	He	14,5	Li	5,39
F	18,6	Ne	21,5	Na	5,138
Cl	13,0	Ar	15,7	K	4,339
Br	11,8	Kr	13,9	Rb	4,176
I	10,4	Xe	12,1	Cs	3,893

alcaline, halogenurilor și gazelor rare. Ionii acestor metale sînt incolori și au structură de gaz rar, stări de oxidare invariabile în cazul grupelor *IA* și *IIA* și tendință redusă de a forma combinații complexe. Metalele cu caracter electropozitiv accentuat, se remarcă prin densitate mică și afinitate mare pentru oxigen, fapt pentru care nu se găsesc libere în natură. În tabela 5—17 sînt trecute căldurile de formare ale unor oxizi metalici

Tabela 5—17

Valorile căldurilor de formare ale unor oxizi metalici

Formula oxidului	*Căldura de formare,* kcal/at·g	*Formula oxidului*	*Căldura de formare,* kcal/at·g	*Formula oxidului*	*Căldura de formare,* kcal/at·g
Na_2O	100	ZnO	85	CuO	44
K_2O	145	FeO	65	HgO	21,6
Al_2O_3	128	PbO	52,4	Ag_2O	6,9

din care se constată că oxizii metalelor cele mai electropozitive au căldurile de formare cele mai mari.

Avînd electronul distinctiv situat într-un orbital *d*, cu excepția lantanidelor și a actinidelor al căror electron distinctiv se află într-un orbital *f*, elementele tranziționale au caracter electropozitiv mai slab, ce scade pe măsura creșterii numărului atomic în grupă. Totodată aceste elemente prezintă mai multe stări de oxidare, cea inferioară manifestînd caracter metalic specific. Ionii lor, în general sînt colorați, paramagnetici și cu capacitate accentuată de a forma combinații complexe. Oxizii în starea de oxidare inferioară au caracter bazic (TiO, VO, CrO, MnO, FeO, CoO, NiO, . . .) iar în stările de oxidare superioare se comportă ca anhidride

Tabela 5—18

Temperaturile de descompunere ale unor oxizi metalici

Oxidul descompus la metal	*Temperatura,* °C	*Oxidul descompus la metal*	*Temperatura,* °C
RuO_4/Ru	100	OsO_3/Os	650
Ag_2O/Ag	183	PdO/Pd	750
Au_2O_3/Au	250	CuO/Cu	1026
ReO_3/Re	400	Cu_2O/Cu	1800
HgO/Hg	486	NiO/Ni	1910
PtO/Pt	550	PbO/Pb	2240

acide (V_2O_5, CrO_3, MoO_3, WO_3, ReO_3,...). Hidroxizii unor metale printre care: $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ şi alţii, au proprietăţi amfotere, iar sărurile lor cu acizii slabi sînt greu solubile în apă şi hidrolizează. În schimb, sărurile acizilor tari, cu unele excepţii (AgCl, AgBr, AgI...) se dizolvă uşor în apă. Elementele tranziţionale se clasifică printre metalele grele, fiind caracterizate printr-o afinitate mică faţă de oxigen, fapt ce permite extragerea din oxizi cu ajutorul reducătorilor. În particular metalele nobile (Ag, Au, Pt, etc) dau combinaţii nestabile, iar căldurile de formare şi temperaturile de descompunere ale oxizilor au valori mici, motiv pentru care în natură se găsesc mai ales în stare nativă. (tabela 5—18).

5.7. PROPRIETĂŢI ELECTROCHIMICE

5.7.1. POTENŢIAL ELECTROCHIMIC

Introducînd un metal într-o soluţie de electrolit ce conţine ioni ai săi, la suprafaţa metalului iau naştere două procese contradictorii:

— pe de o parte, ionii-atomi aflaţi la suprafaţa metalului, sub acţiunea moleculelor puternic polare de apă şi a ionilor din soluţie se hidratează, slăbesc legătura cu ceilalţi ioni-atomi din reţea şi trec în stratul de pe lîngă suprafaţa metalului, sub formă de cationi;

— pe de altă parte, cationii din soluţie au tendinţa de a primi electroni şi a trece iarăşi în stare metalică.

În acest fel, se crează la suprafaţa de contact metal-soluţie un *strat dublu de sarcini electrice opuse, analog unui condensator căruia îi corespunde o diferenţă de potenţial* numit *potenţial de electrod.*

Între ionii din soluţie şi cei din metal se stabileşte un echilibru dinamic, caracterizat printr-un *potenţial electrochimic* ce depinde de: presiunea de dizolvare electrolitică (P) a metalului, adică de capacitatea lui de a trimite ioni în soluţie şi de presiunea osmotică (p) a soluţiei, adică tendinţa depunerii pe metal a ionilor din soluţie, opusă primului proces. În funcţie de valorile lui P şi p, la introducerea unui metal în soluţia ionilor săi, teoretic se pot petrece următoarele procese:

— dacă $P > p$, metalele a căror ioni-atomi prezintă o capacitate mai pronunţată de a trece în soluţie, cum este zincul, se încarcă negativ (fig. 5—35);

— dacă $P < p$, metalele a căror ioni-atomi au tendinţă redusă de a trece în soluţie, cum este cuprul, se încarcă pozitiv.

Potenţialul electrochimic al unui metal depinde de concentraţia ionilor săi în soluţia înconjurătoare, iar valoarea lui este dată de relaţia lui Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C, \qquad (5-12)$$

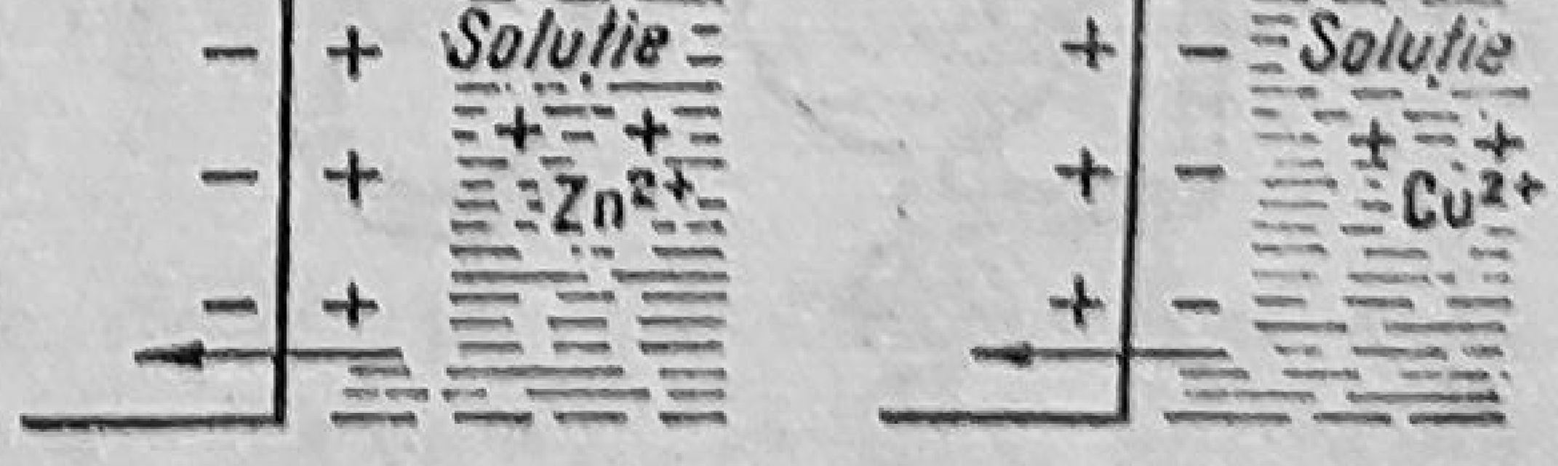


Fig. 5.35 Formarea stratului dublu în cazul metalelor care se încarcă negativ sau pozitiv

unde: E_0 este potențialul electrochimic standard; R — constanta gazelor; T — temperatura de lucru; n — numărul sarcinilor electrice; F — constanta lui Faraday; C — concentrația soluției de 1 mol/l.

Potențialele absolute ale metalelor în realitate nu se pot determina direct, ci numai dacă se măsoară diferența de potențial dintre două metale (electrozi), constituite într-o pilă electrică, potențialul unuia dintre ele fiind cunoscut. Cu alte cuvinte este necesară utilizarea unui *electrod de comparație standard*. Drept electrozi de comparație se folosesc: *electrodul de hidrogen, electrodul de calomel, de chinhidronă, de sticlă* și altele.

5.7.2. TIPURI DE ELECTROZI

Electrozii de tipul întîi, constau dintr-un conductor metalic cufundat în soluția unui electrolit ce conține ionii săi:

$$Cu/CuSO_4;\quad Zn/ZnSO_4;\quad H_2(1\ atm)/H_2SO_4$$

Electrodul de hidrogen, al cărui potențial se consideră prin convenție egal cu zero, se compune dintr-o placă de platină platinată (Pt acoperită electrolitic cu Pt spongioasă, negru de platină), cufundată într-o soluție acidă normală în ioni de H^+ prin care trece un curent de H_2 curat, venind în contact permanent cu metalul (fig. 5—36). Hidrogenul se dizolvă în platina spongioasă sub formă de atomi liberi de hidrogen, ce se comportă întocmai ca și cînd hidrogenul s-ar afla în stare metalică, avînd tendința de a trimite ioni de H^+ în soluție.

Electrozii de tipul al doilea, constau dintr-un metal în contact cu o sare a sa, greu solubilă:

$Hg\,|\,Hg_2Cl_2\,|\,KCl$	Electrodul de calomel
$Ag\,|\,AgCl\,|\,KCl$	Electrodul de argint
$Hg\,|\,Hg_2SO_4\,|\,K_2SO_4$	Electrodul de mercur

Electrozii de tipul al treilea sînt alcătuiți dintr-un metal, o sare a sa greu solubilă, o sare cu anion comun cu prima, dar mai puțin solubilă decît aceasta și soluția unei săruri solubile cu cation comun cu a doua, de exemplu:

$$\underset{}{Pb}\,|\,\underset{Solid}{PbC_2O_4}\,|\,\underset{Solid}{CaC_2O_4}\,|\,\underset{Soluție}{CaCl_2}$$

Electrozii de tipul al patrulea, sînt electrozii de oxido-reducere formați din plăci de Pt sau Au introduse în soluția unui sistem oxido-reducător:

$$Pt\,|\,Fe^{2+}/Fe^{3+};\quad Pt\,|\,Ce^{3+}/Ce^{4+}$$

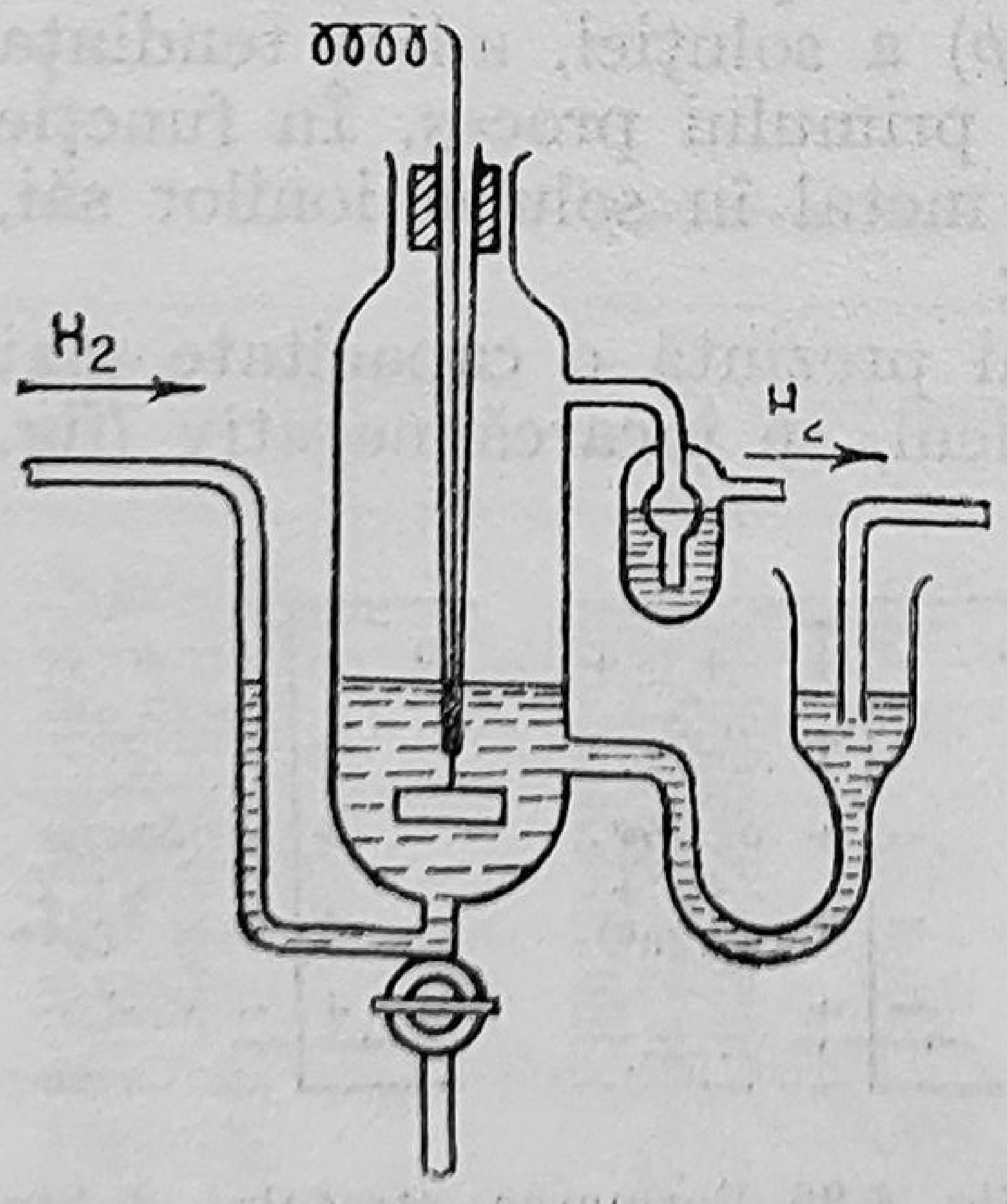


Fig. 5.36 Electrodul normal de hidrogen.

5.7.3. ELEMENTE GALVANICE

Elementele galvanice sînt generatori de curent continuu, bazați pe transformarea energiei chimice în energie electrică. În cadrul lor se petrec reacții de oxido-reducere cu schimb de electroni între metale, în funcție de potențialul și activitatea lor. Apariția curentului se datorește concentrației diferite a electronilor liberi în metale și a tendinței lor de egalare a acestei concentrații, la contactul dintre electrozi.

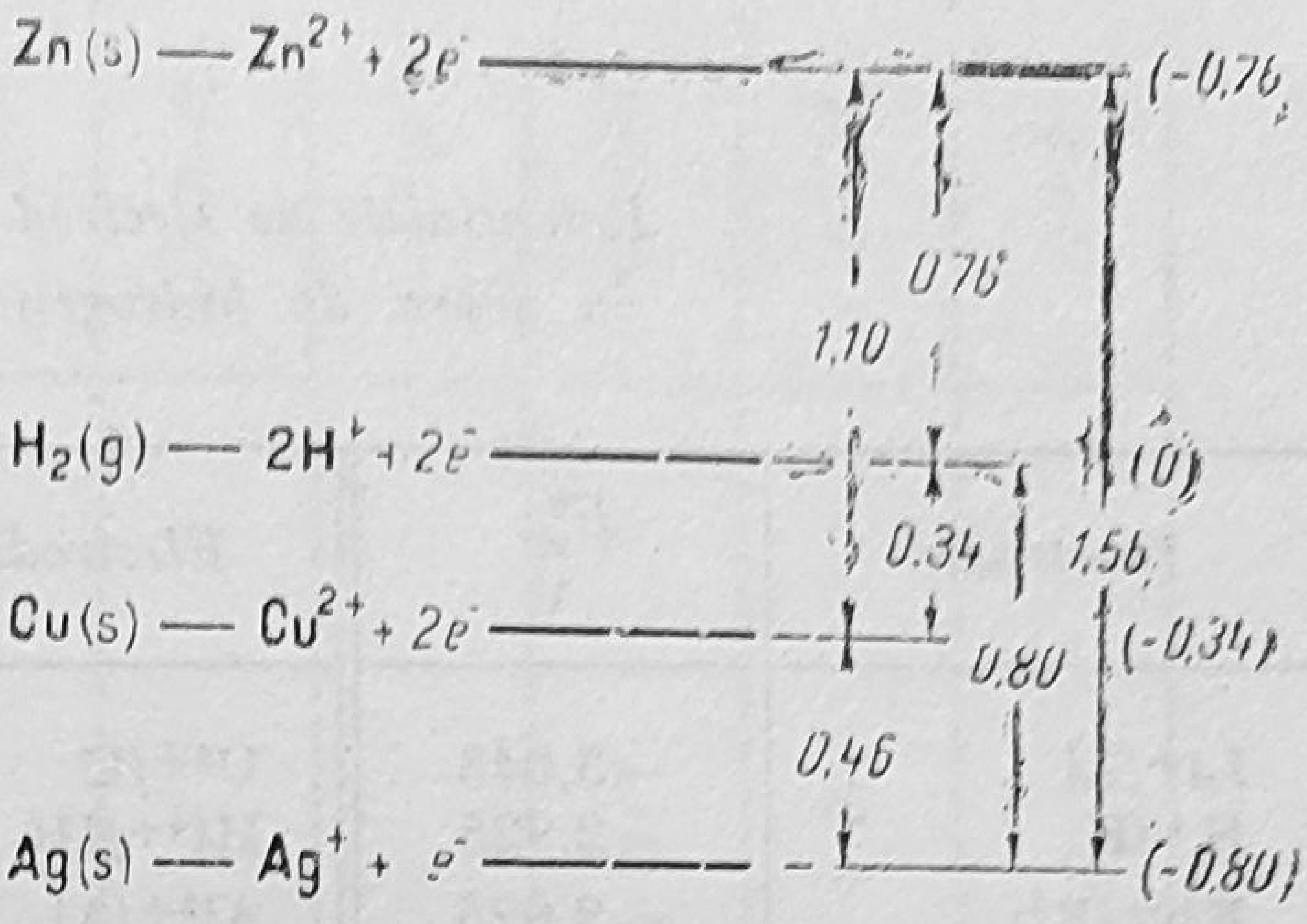


Fig. 5.37 Forța electromotoare în volți, a unor elemente galvanice în funcție de electrozii componenți.

Pila Daniel, se compune din doi electrozi de tipul I și anume: o placă de Cu introdusă în soluție concentrată de $CuSO_4$ și o placă de Zn în soluție diluată de $ZnSO_4$, soluțiile fiind despărțite printr-o diafragmă poroasă:

$$(+)\ Cu \mid Sol.CuSO_4 \parallel Sol.ZnSO_4 \mid Zn\ (-)$$

$$E = E_{o(Cu)} - E_{o(Zn)} = +0{,}34 - (-0{,}76) = 1{,}10 \text{ volți.}$$

Cu cît metalele componente ale elementului galvanic vor fi situate la distanțe mai mari în seria tensiunilor, cu atît forța electromotoare, respectiv tensiunea va fi mai mare (fig. 5—37).

Pila cu electrod de hidrogen este utilizată la determinarea potențialelor de electrod standard (normale) și ea constă dintr-un electrod de hidrogen constituind anodul și un electrod de obicei de tipul I catodul, legați între ei printr-un sifon de conductibilitate:

$$(-)\ M \mid M^{n+}aq \parallel H^{+}(a = 1) \mid H_2(1\ \text{atm.}) \mid Pt\ (+)$$

Pila de concentrație este formată din electrozi identici, deosebindu-se numai prin concentrația soluției de electrolit în jurul electrozilor:

$$(-)\ Ag \mid AgNO_3\ (a_1) \parallel AgNO_3\ (a_2) \mid Ag\ (+)$$

5.7.4. SERIA TENSIUNILOR

Pe baza valorilor potențialelor de electrod standard E^0_{el}, metalele se înscriu într-o serie numită *seria tensiunilor în scara de hidrogen* la 25°C (tabela 5—19).

Potențialul de electrod standard (normal) se definește *ca potențialul unui metal la 25°C aflat într-o soluție a ionilor săi de concentrație 1 n, în raport cu electrodul standard de hidrogen* $E_{H_2} = 0{,}0$ *atunci cînd activitatea ionilor de hidrogen din soluție este egală cu unitatea* ($a_{H^+} = 1$) *și presiunea hidrogenului gazos* H_2 *este o atmosferă.*

Tabela 5–19

Potențialele de electrod standard E^0_{el} ale metalelor în scara de hidrogen la 25 °C (1 atm, a = 1)

Electrodul	E^0_{el}, V	Electrodul	E^0_{el}, V	Electrodul	E^0_{el}, V
Li^+/Li	−3,045	U^{3+}/U	−1,80	Pb^{2+}/Pb	−0,126
K^+/K	−2,925	Hf^{4+}/Hf	−1,70	Fe^{3+}/Fe	−0,036
Rb^+/Rb	−2,925	Al^{3+}/Al	−1,66	$\boxed{2H^+/H_2}$	$\boxed{0,000}$
Cs^+/Cs	−2,923	Ti^{2+}/Ti	−1,63	W^{4+}/W	+0,05
Ra^{2+}/Ra	−2,92	Zr^{4+}/Zr	−1,53	Sb^{3+}/Sb	+0,20
Ba^{2+}/Ba	−2,90	Mn^{2+}/Mn	−1,18	Bi^{3+}/Bi	+0,23
Sr^{2+}/Sr	−2,89	V^{2+}/V	−1,18	Cu^{2+}/Cu	+0,337
Ca^{2+}/Ca	−2,87	Nb^{3+}/Nb	−1,1	ReO_4^-/Re	+0,34
Na^+/Na	−2,714	Se^{2+}/Se	−0,78	Ru^{2+}/Ru	+0,45
La^{3+}/La	−2,52	Zn^{2+}/Zn	−0,763	TcO_4^-/Tc	+0,60
Ce^{3+}/Ce	−2,48	Cr^{3+}/Cr	−0,74	Rh^{2+}/Rh	+0,60
Nd^{3+}/Nd	−2,44	Ta^{5+}/Ta	−0,7	Cu^+/Cu	+0,521
Sm^{3+}/Sm	−2,41	Nb^{5+}/Nb	−0,60	$Hg_2^{+}/2Hg$	+0,789
Gd^{3+}/Gd	−2,40	Ga^{3+}/Ga	−0,53	MnO_4^-/Mn	+0,79
Mg^{2+}/Mg	−2,37	Te^{2+}/Te	−0,51	Ag^+/Ag	+0,7991
Y^{3+}/Y	−2,37	Fe^{2+}/Fe	−0,44	Rh^{3+}/Rh	+0,8
Am^{3+}/Am	−2,32	Cd^{2+}/Cd	−0,403	Os^{2+}/Os	+0,85
Lu^{3+}/Lu	−2,25	In^{3+}/In	−0,342	Hg^{2+}/Hg	+0,854
Sc^{3+}/Sc	−2,08	Tl^+/Tl	−0,336	Pd^{2+}/Pd	+0,987
Pu^{3+}/Pu	−2,07	Co^{2+}/Co	−0,277	Ir^{2+}/Ir	+1,1
Th^{4+}/Th	−1,90	Ni^{2+}/Ni	−0,250	Pt^{2+}/Pt	+1,2
Np^{3+}/Np	−1,86	Mo^{3+}/Mo	−0,2	Au^{3+}/Au	+1,50
Be^{2+}/Be	−1,85	Sn^{2+}/Sn	−0,136	Au^+/Au	+1,68

Inversînd reacția de la electrod și semnul potențialului se obțin *potențialele de oxidare standard ale elementelor.*

Cînd transferul de electroni se produce între ioni simpli sau complecși ai aceluiași element, aflați în stări de oxidare diferite, potențialul corespunzător echilibrului se numește *potențial redox standard* (tabela 5—20).

Conform seriei tensiunilor, un metal din stînga seriei, poate dislocui din soluția ionilor săi un alt metal, așezat după el. Cu alte cuvinte, fiecare metal din seria tensiunilor dislocuiește metalul următor și este dislocuit de metalele ce-l preced. Reacția este cu atît mai evidentă, cu cît cele două metale au potențialele mai îndepărtate. Pe baza acestei proprietăți se extrag unele metale mai scumpe cu metale mai ieftine și ușor accesibile (procedeul cementării). După valoarea potențialelor de electrod metalele se pot clasifica în: *metale comune* cu potențiale de oxidare pozitive mari, capabile să cedeze ușor electronii trecînd în ioni pozitivi avînd caracter reducător și *metale nobile* cu potențiale de oxidare negative și tendință scăzută de a forma ioni, dar ușor reductibile prin captare de electroni, avînd caracter oxidant.

După modul cum reacționează cu apa și acizii, metalele se pot clasifica în:

T a b e l a 5—20

Potențiale redox standard, în scara hidrogenului la 25 °C

Procesul de electrod	E^0, V	*Procesul de electrod*	E°, V
$CrO_4^{2-} + 4\,H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5\,OH^-$	−0,12	Ti^{2+}/Ti^{3+}	−0,37
Ti^{3+}/Ti^{2+}	−0,04	Cr^{2+}/Cr^{3+}	−0,41
Cu^{2+}/Cu^+	+0,18	$[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$	+0,49
$PbO_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons PbO + 2\,OH^-$	+0,28	Fe^{2+}/Fe^{3+}	+0,79
Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,77	Hg_2^{2+}/Hg^{2+}	+0,92
Tl^{3+}/Tl^+	+1,24	Ce^{3+}/Ce^{4+}	+1,4
$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+1,49	$Pb^{2+} + 2\,H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^-$	+1,44
Ce^{4+}/Ce^{3+}	+1,61	$Cr^{3+} + 4\,H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + 7\,H^+ + 3e^-$	+1,44
Co^{3+}/Co^{2+}	+1,87	Mn^{2+}/Mn^{3+}	+1,5

— *metale cu potențiale de oxidare pozitive mari* (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba) şi tensiuni exagerate de ionizare, ce pot deplasa hidrogenul chiar şi din apă:

$$K + HOH = KOH + 1/2\ H_2 \qquad (5-13)$$

— *metale cu potențiale de oxidare pozitive destul de mari* (Mg, Al, Tl, Mn, Fe, Zn, Cd) dizolvabile în HCl diluat la rece cu degajare de hidrogen:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2 \qquad (5-14)$$

— *metale cu tendință de ionizare mai accentuată* ce reacționează cu HCl numai la cald, cum sînt Sn, Pb, Co, Ni:

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2 \qquad (5-15)$$

— *metale situate după hidrogen*, dizolvabile numai în prezență de oxidanți, fără degajare de hidrogen şi anume:

— metale ce se dizolvă în HNO_3 conc. la rece (Sb, Bi):

$$2Sb + 10HNO_3 = Sb_2O_5 + 10NO_2 + 5H_2O \qquad (5-16)$$

— metale ce se dizolvă în HNO_3 la cald (Cu, Ag, Hg):

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O \qquad (5-17)$$

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O \qquad (5-18)$$

— metale care se dizolvă cu greu în apă regală (Ir, Pd, Pt, Au), cu tensiuni de ionizare foarte atenuate:

$$3Au + 3HNO_3 + 12HCl = 3H[AuCl_4] + 3NO + 6H_2O \qquad (5-19)$$

$$3Pt + 4HNO_3 + 12HCl = 3PtCl_4 + 4NO + 8H_2O \qquad (5-20)$$

$$PtCl_4 + 2HCl = H_2[PtCl_6] \qquad (5-21)$$

5.8. COROZIUNEA METALELOR

Datorită legăturii slabe a electronilor de valență față de nucleu şi a uşurinței de ionizare, cele mai multe metale sînt active, fapt ce explică marea lor agresivitate în condiții normale de lucru, cînd vin în contact cu o serie întreagă de agenți corozivi cum ar fi: O_2, CO_2, H^+ din apă, etc.

Procesul de distrugere a suprafeței metalice sub acțiunea agenților chimici sau electrochimici din mediul înconjurător, cu formarea unor compuşi chimici se numeşte *coroziune.*

Explicarea fenomenului se face pe baza teoriilor electrochimice şi a teoriilor chimice.

5.8.1. COROZIUNEA ELECTROCHIMICA

Teoriile electrochimice explică coroziunea metalelor și aliajelor prin apariția de curenți electrici ce iau naștere în urma reacțiilor chimice conducînd la dizolvarea, respectiv depunerea metalelor. Fenomenul are loc în prezență de electroliți, fiind posibilă formarea de elemente galvanice sau de elemente locale (micropile).

5.8.1.1 TEORIA FORMĂRII ELEMENTELOR GALVANICE

Coroziunea condiționată de apariția elementelor galvanice, se bazează pe următoarele fenomene:

— elementul galvanic rezultă prin introducerea a două metale diferite în soluții de electroliți diferiți, întocmai ca în cazul pilei Daniel, în care diferența de potențial ce apare în circuitul exterior determină dizolvarea zincului și depunerea cuprului (fig. 5—38). Pe această cale se poate explica coroziunea instalațiilor tehnologice utilizînd piese de metale diferite în contact cu soluții conținînd ioni corespunzători;

— elementul galvanic se formează prin cufundarea a două metale de același fel în soluții de electroliți diferiți sau în soluțiile aceluiași electrolit, ce se deosebesc prin concentrație, temperatură, saturare în oxigen, viteză de circulare, etc. cînd iau naștere pile de concentrație cum sînt:

$$(-)\ \mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{ZnSO_4}\,|\,\mathrm{CuSO_4}\,|\,\mathrm{Zn}\ (+)$$

$$\begin{array}{c}(-)\ \mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{ZnSO_4}\,|\,\mathrm{ZnSO_4}\,|\,\mathrm{Zn}\ (+)\\ 0{,}1n \qquad 1n\end{array}$$

Acest tip de coroziune este specific conductelor subterane;

— elementul galvanic este format prin introducerea a două metale diferite în același electrolit:

$$(-)\ \mathrm{Fe}\,|\,\mathrm{NaCl}\,|\ \mathrm{Cr}\ (+)$$

$$(-)\ \mathrm{Fe}\,|\,\mathrm{H_2SO_4}\,|\,\mathrm{Cu}\ (+)$$

Coroziunea de acest gen este foarte răspîndită mai ales în industria chimică, unde ansambluri din metale diferite vin în contact cu un anumit electrolit.

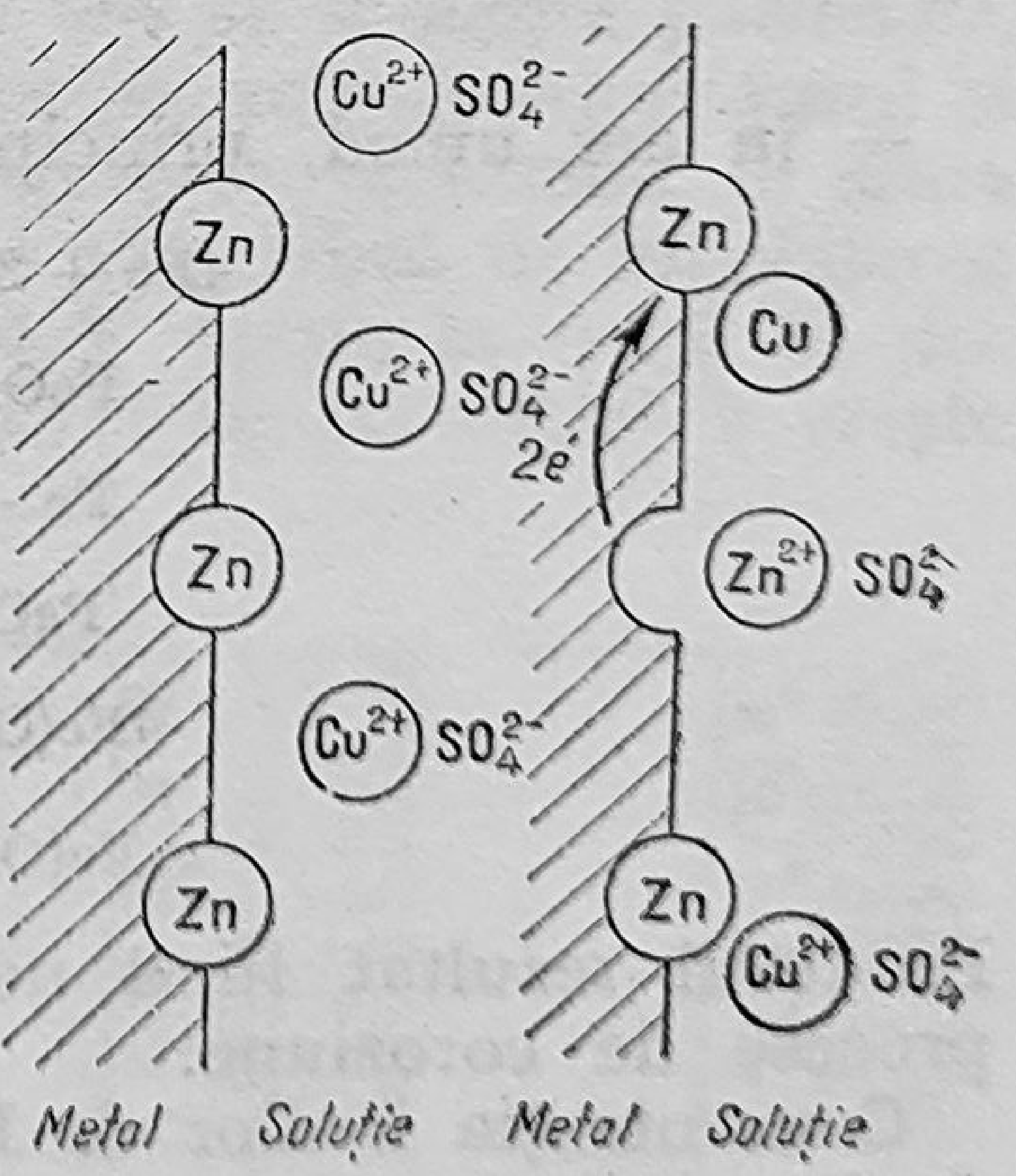


Fig. 5.38 Explicarea coroziunii unui metal prin formarea pilei Daniel.

5.8.1.2. TEORIA FORMĂRII ELEMENTELOR LOCALE

La suprafața de contact a cristalelor microscopice dintre două metale alcătuind un sistem de corp solid cum este cazul în aliaje sau în metale impure, se pot forma *elemente galvanice microscopice*, jucînd rolul unui *electrod mixt* pe suprafața căruia se găsesc o mulțime de elemente galvanice microscopice și submicroscopice. Prin funcționarea lor, metalul mai nobil se dizolvă într-o măsură mai mică decît metalul mai puțin nobil ce se dizolvă mai mult pînă la potențialul de echilibru. Procesul electrochimic depinde de felul metalului, de modificația cristalină, defectele de rețea, tensiunile interne, precum și de toate neomogenitățile metalului printre care și cele provocate prin metodele de prelucrare (forjare, laminare, trefilare, etc.). De obicei rolul anodic îl are metalul de bază iar cel catodic incluziunile de elemente străine.

5.8.2. COROZIUNEA CHIMICĂ

Numeroși agenți de coroziune printre care aerul, apa, O_2, SO_2, H_2S, CO_2, halogenii, oxizii de azot, acizii, bazele, sărurile, etc., pot acționa asupra metalelor formînd oxizi sau săruri mai ales bazice cum sînt carbonații, sulfații, sulfurile, clorurile și altele. De altfel, sub acțiunea oxigenului din aer, chiar la temperatura camerei, multe metale se acoperă cu o peliculă foarte subțire formată din oxizii metalului. Grosimea peliculei depinde de natura metalului, caracterul mediului, temperatură și alți factori. Peliculele formate sînt atît de subțiri (10—30 Å) încît sînt invizibile, metalul păstrîndu-și luciul și culoarea. Cu ridicarea temperaturii, viteza de oxidare a metalelor crește și pe măsura formării peliculelor superficiale protectoare, metalul este ferit de acțiunea ulterioară a mediului agresiv, procesul coroziunii încetinindu-se. Pentru ca o peliculă să posede proprietăți protectoare, trebuie să fie continuă, să nu se dizolve în mediul agresiv, să posede o bună aderență la metalul de bază și să aibă un coeficient de dilatare termică apropiat de al acestuia.

Cea mai frecventă *coroziune chimică* este cea atmosferică și ea se produce la contactul metalului cu aerul sau alt gaz în special în prezența unei pelicule de apă. De exemplu, corodarea fierului cu formarea de rugină, este un proces complex:

— în aer uscat au loc reacțiile:

$$2Fe + O_2 = 2FeO \tag{5—22}$$

$$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3 \tag{5—23}$$

— în aer umed, principalele reacții ce au loc sînt:

$$4Fe + 3O_2 + 2H_2O = 4FeO(OH) \text{ forma } \gamma \tag{5—24}$$

$$FeO + 2CO_2 + H_2O = Fe(HCO_3)_2 \tag{5—25}$$

$$Fe + CO_2 + H_2O = FeCO_3 + H_2 \tag{5—26}$$

$$FeCO_3 + H_2O = Fe(OH)_2 + CO_2 \tag{5—27}$$

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3 \tag{5—28}$$

$$Fe(OH)_3 \xrightarrow{-H_2O} FeO(OH) \text{ forma } \gamma \tag{5—29}$$

Produsul rezultat fiind neaderent, expune metalul în continuare la noi procese de coroziune.

Concentrația ionilor de H^+ are totdeauna o influență puternică asupra desfășurării proceselor de coroziune. În cazul unei creșteri foarte mari a concentrației ionilor de H^+, procesul se poate transforma într-o dizolvare obișnuită a unui metal într-un acid. Dar supratensiunea ridicată, specifică hidrogenului, împiedică degajarea lui şi reduce coroziunea. Toţi oxidanţii, depolarizează uşor degajarea hidrogenului, intensificînd coroziunea. Fenomenul permite să se înţeleagă de ce straturile de la suprafaţa apei dintr-un bazin deschis, au de obicei o acţiune corozivă mai puternică decît cele interioare, concentraţia CO_2 şi O_2 absorbiţi de apă fiind superioară. Totodată CO_2 favorizează coroziunea prin formarea de acid carbonic mărind concentraţia ionilor de H^+, iar O_2 contribuie la coroziunea metalului prin intensificarea depolarizării catodice.

Numeroase gaze cum sînt: O_2, SO_2, H_2S, Cl_2, HCl, oxizii de azot, CO_2, CO, H_2 uscate, provoacă coroziunea chimică a metalelor. Viteza coroziunii creşte mai ales la temperaturi cuprinse între 200—300 °C, lucru de mare importanţă pentru activitatea industrială.

Acţiunea hidrogenului molecular asupra aliajelor de Fe-C la 200—300 °C şi 300 atm. este cunoscută sub denumirea de *coroziunea hidrogenului* şi determină scăderea proprietăţilor mecanice ale metalelor. Difuzînd în masa metalică, hidrogenul produce schimbări profunde mai ales în urma formării de hidruri şi hidrocarburi, care determină o afînare a structurii, urmată de procese de decarburare:

$$Fe_3C + 2H_2 = 3Fe + CH_4 \qquad (5-30)$$

5.9. PASIVITATEA METALELOR

Datele experimentale, arată că unele medii, în majoritatea cazurilor oxidante, în anumite condiţii, acţionează asupra metalelor astfel încît ele nu mai sînt supuse coroziunii, în timp ce în lipsa lor se produce coroziunea. De exemplu Fe, Al, Cr şi Ta se dizolvă uşor în acid azotic diluat, dar nu se dizolvă în acid azotic concentrat. Interesant este faptul, că elementele în cauză, după ce au fost tratate cu acid azotic concentrat, nu se mai dizolvă nici în cel diluat. De asemenea, cuprul tratat cu HNO_3 la −11 °C nu mai reacţionează cu HNO_3 la temperatura obişnuită. Stabilitatea metalelor provocată de cauzele de mai sus se numeşte *pasivitate*, iar metalul *pasiv*, cele mai pasive şi neatacabile metale fiind aurul şi platina. Din punct de vedere electrochimic, trecerea metalului în stare pasivă, este legată de o creştere a potenţialului său, adică de înnobilarea metalului. De exemplu: Fe/Fe^{2+} de la −0,44 V creşte la +1,0 V, devenind aparent mai nobil ca argintul, iar Cr/Cr^{2+} de la −0,60 V creşte la +0,9 V.

Prezenţa mediului oxidant nu este întotdeauna o condiţie necesară formării peliculelor protectoare. De exemplu, prin cufundarea Mg în HF nu rezultă peliculă de oxid, ci una de fluorură de Mg greu solubilă în HF. Îndepărtarea peliculei protectoare de pe suprafaţa metalului, duce la o depasivizare, metalul trecînd în stare activă. Metalele cu proprietatea de a deveni pasive, transmit această proprietate şi aliajelor lor. Astfel, oţelurile aliate în

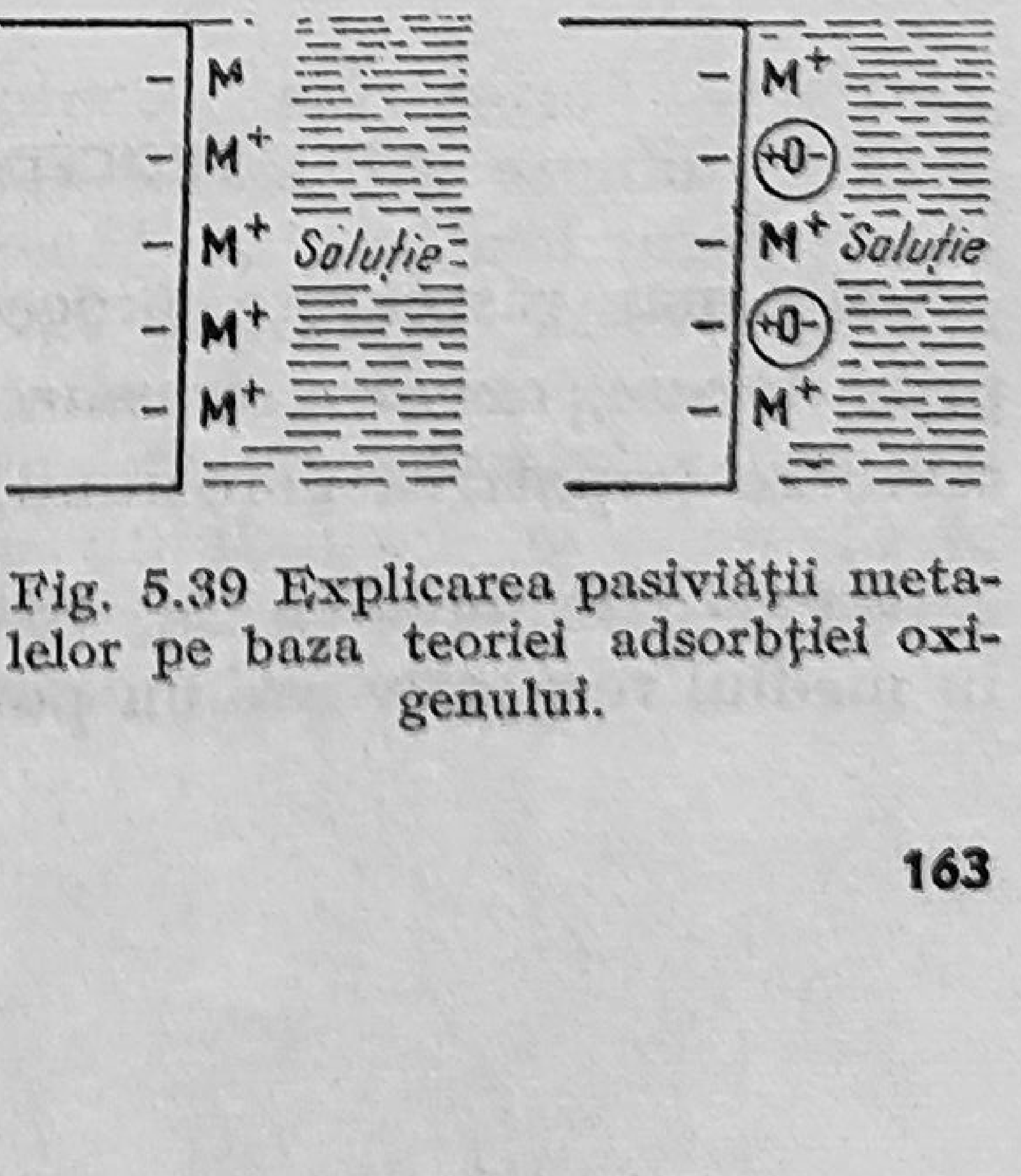


Fig. 5.39 Explicarea pasiviăţii metalelor pe baza teoriei adsorbţiei oxigenului.

compoziţia cărora intră Cr, Ni şi Mo devin tot aşa de bine pasive ca şi metalele simple. Metalul pasivizat pierde o parte din proprietăţile caracteristice în stare activă. În acest sens, Fe pasivizat nu mai deplasează Cu şi Ag din soluţiile ionilor corespunzători, din cauza modificării potenţialului. În prezent, pentru explicarea fenomenului pasivizării, se utilizează teoria formării peliculelor de oxizi şi teoria adsorbţiei.

Conform teoriei lui Faraday (1836), pasivitatea se explică prin *acoperirea suprafeţei metalului cu o peliculă de oxid, capabilă să împiedice dizolvarea sau oxidarea ulterioară a metalului*. Obiecţiile aduse teoriei peliculei de oxid printre care invizibilitatea peliculei şi păstrarea suprafeţei lucioase a metalului, au fost abandonate. Lucrările lui Chistiakovschi au dezvoltat teoria peliculei de oxid, unanim recunoscută, demonstrînd că pasivitatea metalelor se datoreşte existenţei acestei pelicule subţiri, incolore, sticloase şi bună conducătoare de electricitate, protectoare faţă de acţiunea agresivă ulterioară a mediului exterior.

Teoria adsorbţiei, presupune că *mici cantităţi de oxigen sînt adsorbite la suprafaţa metalului formînd un strat molecular protector*. În acest fenomen de chemosorbţie, atomii de oxigen adsorbiţi la suprafaţa metalului, dau naştere la dipoli electrici în urma ionizării parţiale a atomilor de oxigen cu electronii metalului. După cum se vede în figura 5—39 dipolii se orientează cu partea pozitivă în metal şi cu cea negativă în stratul dublu, în soluţie. De exemplu, mici cantităţi de oxigen adsorbit (6%) la suprafaţa platinei, reduc de patru ori viteza de dizolvare. La fel se întîmplă şi în cazul fierului.

5.10. METODE DE PROTECŢIE A METALELOR ÎMPOTRIVA COROZIUNII

Din cauza pierderilor mari de metale ca rezultat al proceselor de coroziune, s-au luat o serie de măsuri pentru micşorarea şi combaterea lor. Cele mai răspîndite procedee, constau din crearea pe suprafaţa metalelor a unor acoperiri protectoare în scopul izolării de acţiunea distructivă a mediului înconjurător, acoperiri ce se pot realiza prin procedee fizice şi chimice.

5.10.1. PROCEDEE DE PROTECŢIE PE CALE FIZICĂ

Cele mai răspîndite procedee fizice constau din *acoperirea* cu metale prin *zincare, cuprare, cromare sau nichelare*. După caracterul acţiunii protectoare împotriva coroziunii, deosebim: *acoperiri anodice* şi *catodice*.

Acoperirile anodice se realizează în cazul în care metalul protector, în mediul respectiv are un potenţial de electrod mai negativ decît metalul protejat, adică este situat deasupra lui în seria tensiunilor. De exemplu oțel zincat:

Zn	Fe	Sn	Cu
−0,46	−0,44	−0,14	+0,52

Metalul protector îndeplinește funcția de anod, iar cel protejat de catod. Acoperirea anodică va suferi ea însăși o distrugere și va proteja metalul de bază, chiar în cazul deteriorării ei. Așa se explică de ce unele obiecte casnice cum sînt găleţile de apă de oțel zincat, practic nu ruginesc chiar dacă stratul protector prezintă zgîrieturi sau alte deteriorări.

Acoperirile catodice. În acest caz proprietățile celor două metale acoperitor și protejat, se află în relații inverse. De exemplu oțel-cositorit sau cuprat; metalul protector îndeplinește funcția de catod iar cel acoperit de anod. Atît timp cît metalul acoperitor izolează metalul de bază de mediul înconjurător, nu există nici o deosebire principială între cele două feluri de acoperiri. Stricînd integritatea acoperirii, se crează condiții cu totul diferite: acoperirea catodică își încetează acțiunea protectoare și formînd cu metalul de bază un element galvanic, determină prin simpla sa prezență intensificarea coroziunii.

5.10.2. METODE DE APLICARE A ACOPERIRILOR GALVANICE

Dintre metodele de acoperire a metalelor cele mai utilizate sînt *galvanizarea, pulverizarea* (metalizarea), *difuziunea, cufundarea în metal topit* și *placarea* (vălțuirea).

Galvanizarea constă din depunerea unor straturi metalice protectoare prin electroliza unor soluții apoase de săruri corespunzătoare. Aproape toate metalele tehnice cu excepția aluminiului, pot să formeze acoperiri galvanice. Tehnica acoperirilor galvanice este destul de simplă: piesele ce urmează a fi protejate se cufundă în soluțiile sărurilor metalului protector, constituind totodată catodul iar metalul protector anodul. Metoda prezintă o serie de avantaje printre care faptul că stratul metalic protector are mare puritate, grosimea depunerii este uniformă și se poate regla, iar stratul protector nu formează aliaje cu cel protejat. Dintre neajunsuri semnalăm viteza mică de depunere și porozitatea accentuată a stratului protector. Pe această cale se acoperă Fe cu Zn, Cd, Ni, Sn, Cu, Cr și Pb.

Pulverizarea sau metalizarea. Metalul protector sub formă de sîrmă, se introduce în flacăra de gaz oxiacetilenică sau în flacăra arcului voltaic, ce se formează între electrozi și se pulverizează cu ajutorul unui jet de aer comprimat. Picăturile de metal, căzînd pe suprafața piesei aderă la ea acoperind-o. Procedeul se folosește mai ales la acoperirea pieselor mari (cazane, mașini) cu Al, Zn, oțel inoxidabil, etc. Principalul neajuns îl constituie porozitatea mare, în schimb are durabilitate și aderență la suprafața metalică. Totodată metoda se folosește și la refacerea suprafețelor uzate, precum și la corectarea defectelor de turnare.

Difuziunea. Prin reacţii chimice provocate între suprafaţa metalului şi a elementelor de protecţie în stare solidă sau gazoasă la temperaturi înalte, se formează pe suprafaţa metalului combinaţii chimice rezistente la coroziune, îndeplinind rolul de straturi protectoare. Dintre acestea amintim:

— *alitarea*, adică acoperirea Fe cu Al prin pulverizare la temperaturi înalte;

— *termocromarea*, acoperirea Fe cu Cr prin saturarea Fe cu vapori de clorură de crom la temperaturi înalte;

— silicierea, acoperirea Fe cu Si prin saturarea Fe cu vapori de $SiCl_4$ la temperaturi înalte.

Cufundarea în metal topit. Procedeul se bazează pe proprietatea metalelor de a se dizolva unul în altul în stare topită. De exemplu, acoperirea Fe se face cu metale cu punctul de topire mai scăzut ca al Fe, cum sînt Zn, Sn, Pb. Neajunsurile metodei se datoresc neuniformităţii, grosimii mari a stratului protector şi al costurilor ridicate.

Placarea sau vălţuirea. Prin presarea sau laminarea la cald a două metale diferite, se obţine aşa numitul „metal dublu", în care unul din ele, cel mai nobil, îl protejează pe celălalt.

5.10.3. PROCEDEE CHIMICE DE PROTECŢIE A METALELOR

Cele mai utilizate *procedee chimice de protecţie a metalelor* sînt: *oxidarea suprafeţelor metalice, fosfatarea, acoperirea cu pigmenţi, cu lacuri organice impermeabile şi acoperirile cu emailuri* (smalţuri).

Oxidarea suprafeţelor metalice are ca scop producerea de oxizi aderenţi capabili să izoleze metalul şi să-l protejeze de acţiuni corosive şi ea se realizează practic prin *brunare* sau *oxidare anodică*. Brunarea constă din introducerea metalelor încălzite la temperaturi înalte, în băi cu soluţii foarte concentrate de alcalii cu oxidanţi cum sînt MnO_2, $NaNO_3$, etc. Oxidarea anodică se face prin electroliză în mediu acid, în prezenţă de oxidant sau tratarea ulterioară cu un agent oxidant.

Fosfatarea suprafeţelor metalice se realizează fie prin introducerea metalului de protejat într-o soluţie fierbinte de fosfat de fier şi mangan sau de fier şi zinc, fie prin acoperirea cu pigmenţi din grupa fosfaţilor de Cr, Sr, Zn sau Mn. În ambele cazuri se produc două efecte principale: fosfatarea suprafeţei metalului şi formarea unor complecşi aderenţi la metal şi inhibitori de coroziune. Dintre complecşii formaţi de către fosfatul de crom şi fosfatul de zinc cu metalul (Fe), menţionăm: $Fe[Cr(PO_4)_2]$; $Fe[Zn_3(PO_4)_3]$; $Fe[Zn(PO_4)(HPO_4)]$; $Fe[Cr(PO_4)(H_2PO_4)_3]$; $Fe[Zn(PO_4)(H_2PO_4)_2]$. Reacţii asemănătoare dau şi fosfatul de Zn şi de Mn.

Acoperiri cu pigmenţi anticorozivi anorganici, substanţe fin dispersate, albe sau colorate, insolubile în apă şi solvenţi, care sub formă de vopsele asigură protecţia suprafeţelor metalice. Principalii pigmenţi anorganici anticorozivi sînt trecuţi în tabela 5—21.

Tabela 5–21

Pigmenți anorganici anticorosivi

Denumirea	Formula chimică	Culoarea	Caracteristici
Miniul de plumb	Pb_3O_4	Roșu-portocalie	Efect anticorosiv de lungă durată
Suboxidul de plumb	Pb_2O	Neagră	Protector excelent al metalelor
Cianamida de plumb	$PbCN_2$	Galbenă-lămîie	Anticorosiv pronunțat
Carbonați bazici de plumb	$2\ PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$; $5\ PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$; $PbCO_3 \cdot PbO \cdot 3\ PbCO_3$; $Pb(OH)_2 \cdot PbO$	Albă	Anticorosiv
Cromați de zinc	$4\ ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3\ H_2O$ $4\ ZnO \cdot 4\ CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3\ H_2O$	Galbenă	Anticorosiv
Cromatul bazic de zinc	$ZnCrO_4 \cdot 4\ Zn(OH)_2$	Galbenă	Protecția mtalelor ușoare
Cromatul dublu de Ba și K	$BaK_2(CrO_4)_2$	Galbenă	Protecție în atmosferă de SO_2 și SO_3
Metaboratul de bariu	$BaB_2O_4 \cdot H_2O$	Albă	Anticorosiv, fungicid, ignifug
Silicocromatul bazic	$PbCrO_4 \cdot PbO \cdot n_1SiO_2 \cdot n_2PbO$ $n_1 = 17-18$; $n_2 = 1{,}5-2$	Portocalie	Rezistent la intemperii Excelent anticorosiv

Tabela 5–22

Compoziția unor smalțuri

Compoziția smalțurilor	*Moli de oxizi corespunzători la diferite tipuri de smalțuri*					
	1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
K_2O	0,25	0,15	0,22	0,09	—	0,3
Na_2O	0,25	—	—	—	0,5	—
CaO	0,50	0,30	0,20	0,20	—	0,7
SiO_2	2,25	1,67	1,6	1,6	2,75	4,0
B_2O_3	0,75	—	—	—	0,5	1,0
PbO	—	0,55	0,57	0,57	—	—
Al_2O_3	—	0,20	0,35	0,35	0,10	0,50
ZnO	—	—	—	0,15	—	—
BaO	—	—	—	—	0,5	—

Tabela 5–23

Aliaje rezistente la coroziune

Denumirea	*Compoziția*	*Denumirea*	*Compoziția*
Acidur	Ferosiliciu	Ironac	13,2 Si; 1,1 C, 0,8 P; 0,8 Mn, 0,05 S; rest Fe
Argentan	46–66 Cu; 19–31 Zn; 13–36 Ni	Markana	58–60 Cu; 38–40 Zn rest Mn+Fe
Bronz de Mn	94–95 Cu; 5–6 Mn	Metal-monel K	63 Ni; 30 Cu; 3,5 Al 1,5 Fe; <0,2 C; <5 Mn, Si și altele
Cromargan	aliaj de Fe cu Cr	Nicorros	67 Ni; rest Cu
Everdur	95 Cu; 4 Si; 1 Mn	Nirosta (oțel *VM*)	0,1–0,5 C; 10–15 Cr, 1–3 Ni; rest Fe
Ferrotherm	0,15–2 C; 6–30 Cr, rest Fe	Remanite	15 Cr; 1 Ni; rest Fe
Illium	60 Ni; 21 Cr; 6 Cu; 5 Mo; 2 W; 1 Mn; 1 Si; 1 Al; 1 Fe, urme C, B, Ti	Oțel V_2A	≤0,1 C; 18 Cr; 8 Ni; rest Fe
Inconel	80 Ni; 14 Cr; 6 Fe	Oțel V_3M	0,1–0,5 C; 10–15 Cr; 1–3 Ni, rest Fe

Lacurile și vopselele de natură organică, precum și masele plastice, oferă o bună protecție împotriva coroziunii, dacă sînt aplicate în straturi subțiri la suprafața metalelor.

Emailurile sau smalțurile, sînt mase sticloase obținute la temperaturi înalte prin topirea de fondanți (K_2CO_3, borax, etc.) în amestec cu substanțe colorante și aderente (tabela 5—22) fiind utilizate ca strat acoperitor în protecția metalelor.

5.10.4. ALIAJE ANTICOROSIVE

În prezent, industria și tehnica modernă dispune de o gamă largă de aliaje metalice anticorosive, capabile să asigure funcționarea instalațiilor în condiții optime în medii puternic corosive. Dintre acestea sînt bine cunoscute aliajele de fier cu siliciu, crom, nichel, mangan etc. În tabela 5—23 se dau cîteva exemple de aliaje anticorosive.

6

NATURA LEGĂTURILOR CHIMICE

6.1. LEGĂTURA IONICĂ

Legătura ionică sau *heteropolară* este mai curînd o *atracție electrostatică nedirecționată, dintre ioni cu sarcini electrice de semn contrar.* În 1916 W. Kossel propune o teorie satisfăcătoare a electrovalenței, arătînd că *în procesul de transfer de electroni, la nivelul straturilor superioare, atomii tind să adopte o structură electronică foarte stabilă de gaz rar.* De exemplu, un atom de Na care posedă 8 electroni în stratul L ($2s^2 2p^6$) și un electron $3s$ în stratul M, cedează electronul $3s$ atomului de clor cu 7 electroni în stratul M (fig. 6—1). În mod asemănător se poate explica și formarea CaF_2, etc.

Transferul de electroni, provoacă formarea de ioni simpli ce pot fi asimilați cu sfere uniform electrizate, respectînd legile de atracție și repulsie electrostatică clasice.

Electrovalența maximă pozitivă poate atinge valoarea opt și ea corespunde cu numărul de electroni ce-i poate pierde un atom spre a ajunge la învelișul de gaz rar precedent, după cum *electrovalența maximă negativă* poate fi patru și corespunde numărului de electroni ce-i poate cîștiga un atom spre a ajunge la învelișul de gaz rar următor.

Deoarece sferele ionice în contact pot fi rulate unele peste altele, legăturile de electrovalență nu sînt dirijate. Totodată, atracțiile și respingerile electrostatice, ne permit să determinăm pozițiile de echilibru în jurul unui ion central. Sarcinile electrice ale ionilor tind să provoace o aglomerare regulată a lor sub forma unui cristal cu rețea tridimensională, astfel că energia de rețea, caracterizează cel mai bine intensitatea legăturilor electrovalente. Energia acestor legături fiind de ordinul zecilor de kilocalorii, arată că legăturile ionice sînt destul de puternice, neputînd fi rupte decît prin cheltuirea unor energii la fel de mari. Este deci ușor de înțeles, de ce substanțele ionice au puncte de topire și de fierbere înalte, dizolvîndu-se în solvenți cu con-

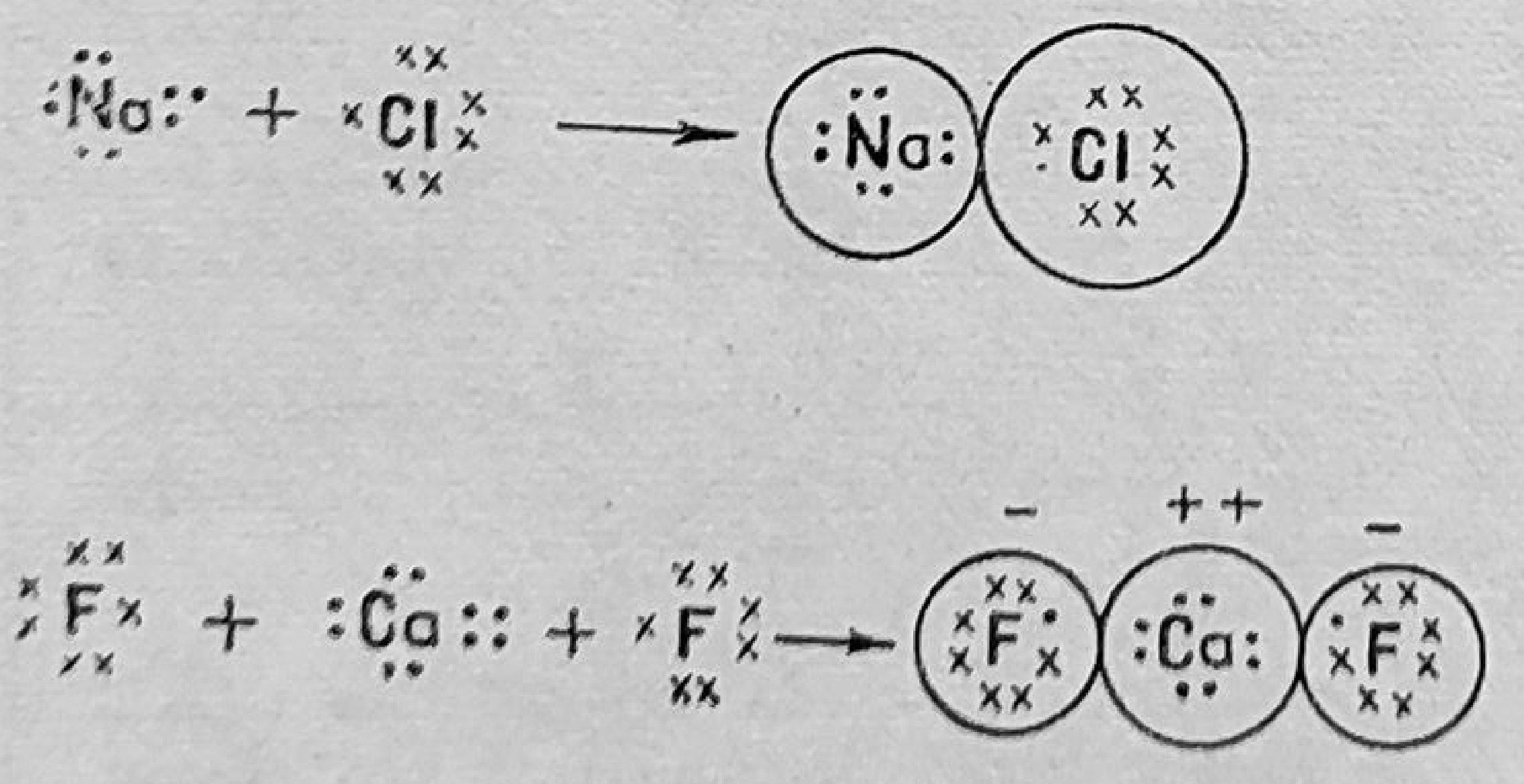


Fig. 6.1 Formarea legăturilor ionice în NaCl și CaF_2.

stantă dielectrică mare. Aceştia din urmă, micşorează forţele electrostatice şi permit ionilor să se mişte liber în soluţie.

Ionii nefiind sfere absolut rigide, pot suferi cu uşurinţă deformări, cu atît mai intense cu cît sînt mai voluminoşi. Sub acţiunea unui cîmp electric creat de ionii vecini, se produce o polarizare indusă. De altfel substanţele ionice spre deosebire de cele covalente, prezintă un moment de dipol foarte mare, proporţional cu cîmpul inductor E:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E},$$

unde α este polarizabilitatea ionului.

6.2. LEGĂTURA COVALENTĂ

În 1916 G. N. Lewis elaborează *teoria legăturii covalente,* adică a legăturii ce se formează între atomi cu posibilităţi egale sau aproape egale de a primi sau ceda electroni. Conform acestei teorii *legătura covalentă simplă* rezultă prin punerea în comun de către *doi atomi a unei perechi (dublet) de electroni spre a forma un octet al stratului electronic exterior* (fig. 6—2). În mod asemănător două dublete formează legătura dublă iar trei dublete legătura triplă. Legătura covalentă este rigidă, iar atomii participanţi ocupă poziţii fixe ce nu pot fi modificate, fără schimbarea moleculei.

Ulterior, pentru explicarea naturii legăturii covalente s-au adoptat două modele teoretice pe baza teoriei mecanic-cuantice: metoda legăturii de valenţă (L.V. sau *V.B.*-valence bond) şi metoda orbitalilor moleculari (*O.M.* sau *M.O.*-molecular orbitals).

Metoda legăturii de valenţă sau a perechii de electroni (*L.V*), elaborată de către W. Heitler şi F. London (1927), referindu-se iniţial la molecula de hidrogen, stabileşte că *legătura covalentă constă din formarea unei perechi de electroni antiparaleli, pereche comună celor doi atomi din moleculă.* În figura 6—3 se dă variaţia energiei de formare a legăturii covalente în molecula de hidrogen, plecînd de la doi atomi de hidrogen, în funcţie de distanţa dintre nucleele lor.

Dezvoltînd teoria legăturii de valenţă, L. Pauling (1931) susţine că formarea legăturilor covalente are loc ca urmare a două procese importante:

— *suprapunerea* sau *întrepătrunderea parţială* a orbitalilor atomici nemodificaţi;

— *hibridizarea fără contopire* a orbitalilor atomici, fenomen ce prezintă proprietăţi direcţionale şi de suprapunere diferite faţă de a orbitalilor puri, însoţit de cuplarea electronilor.

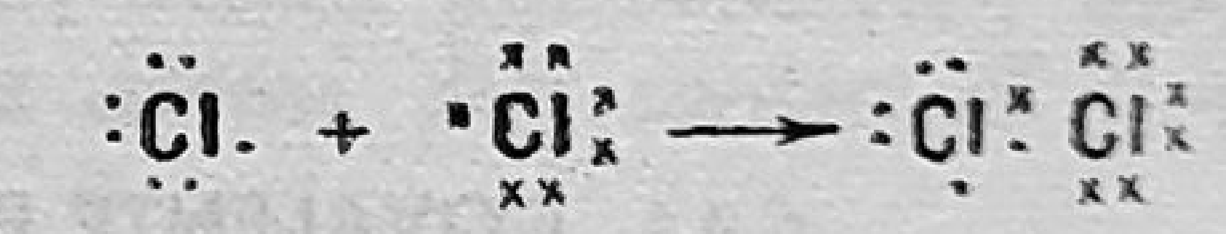


Fig. 6.2 Formarea legăturilor covalente în molecula de Cl_2.

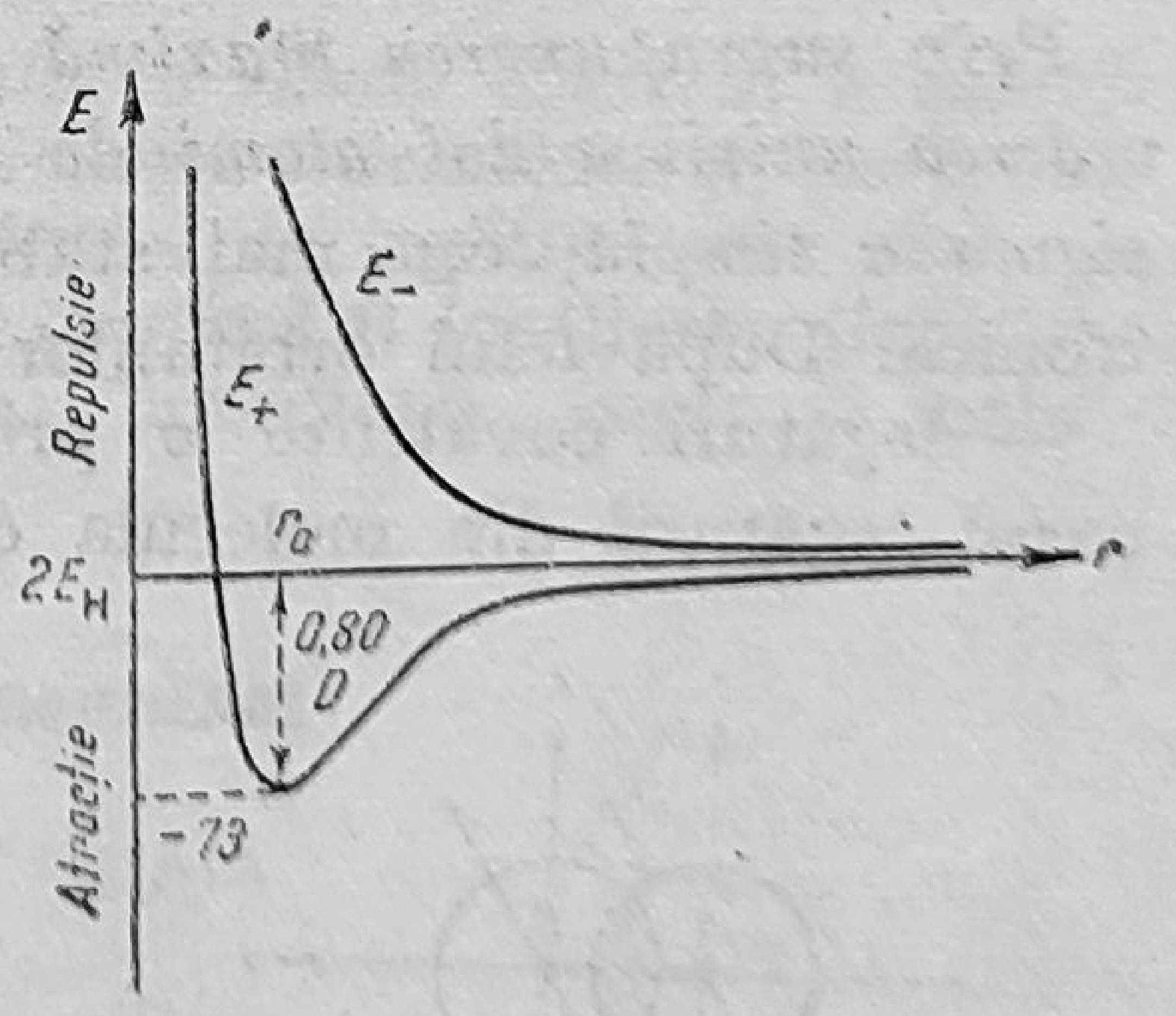


Fig. 6.3 Variaţia energiei de formare a legăturii covalente în molecula de hidrogen, în funcţie de distanţa dintre molecule.

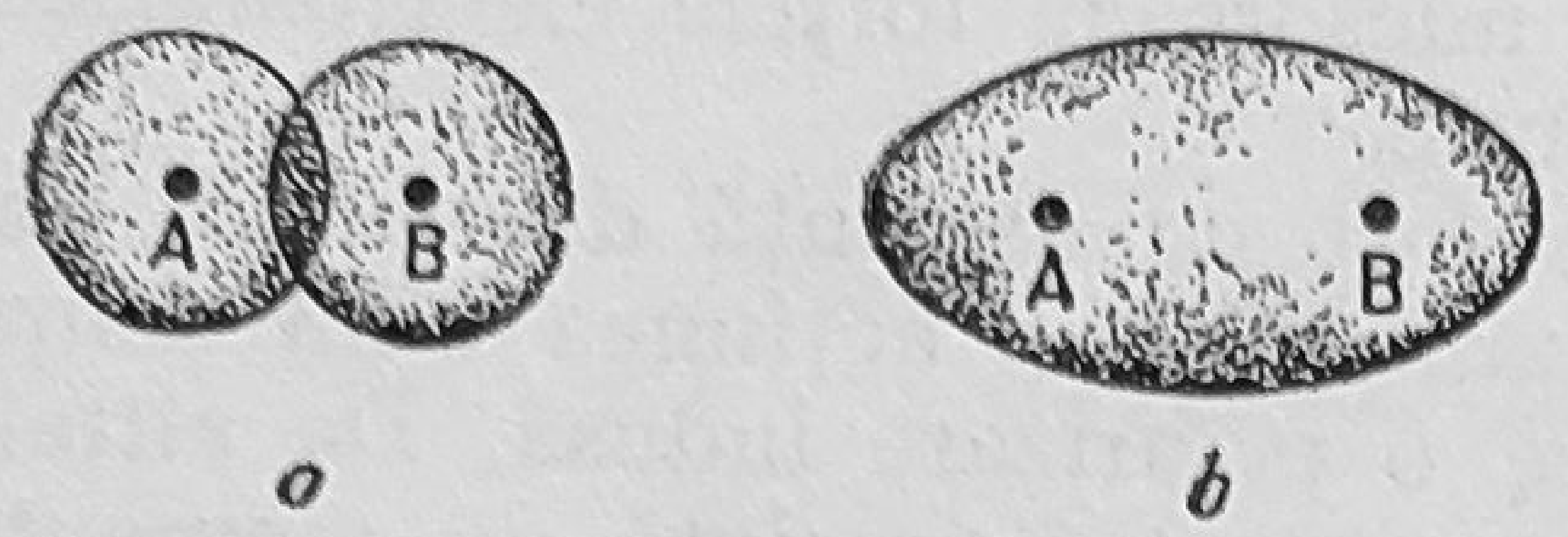


Fig. 6.4 Explicarea formării legăturii covalente între doi atomi de hidrogen prin: *a* — metoda *L.V.*; *b* — metoda *O.M.*

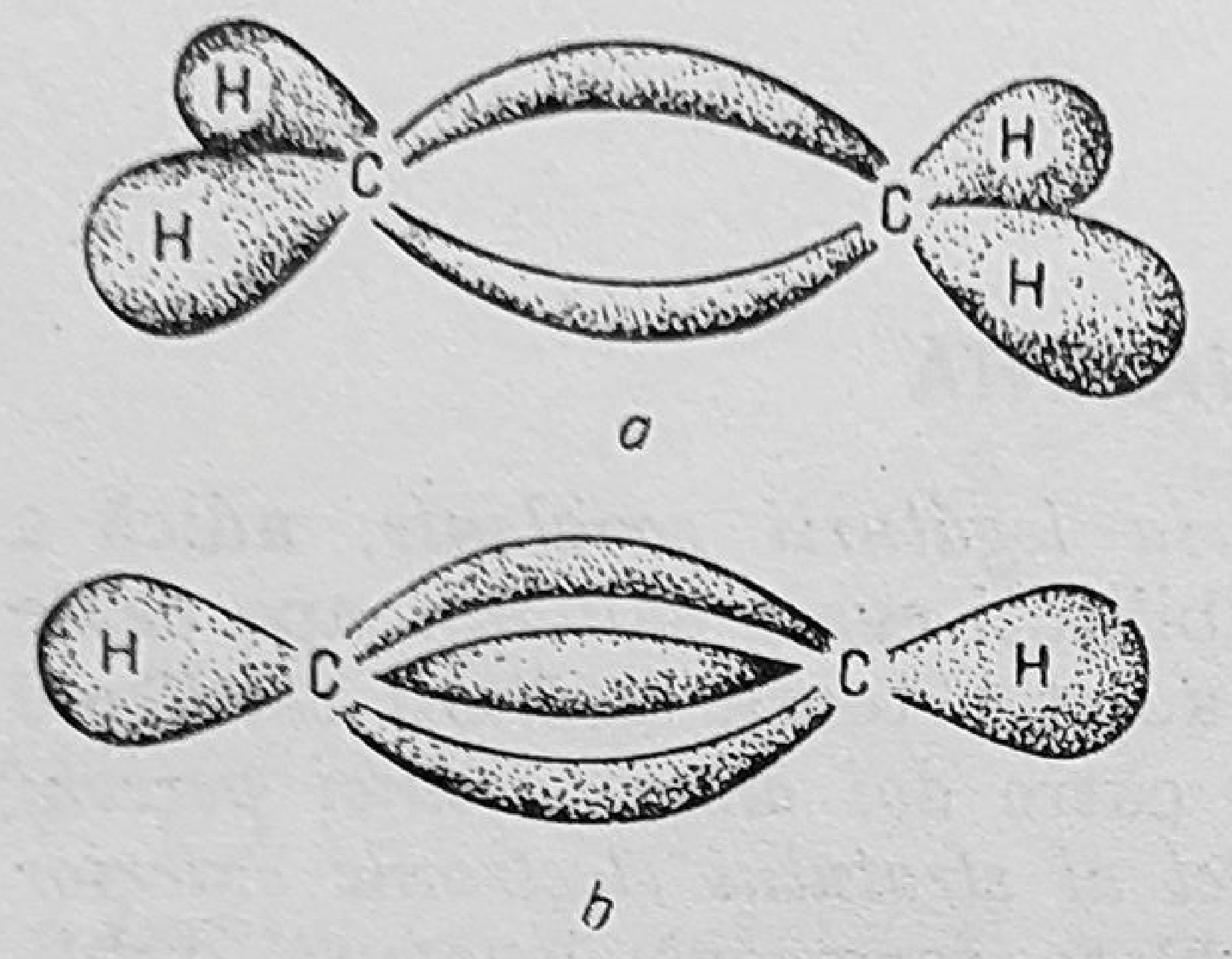


Fig. 6.5 Formarea orbitalilor moleculari: *a* — în cazul legăturilor duble ($H_2C=CH_2$); *b* — în cazul legăturilor triple ($HC\equiv CH$).

Metoda orbitalilor moleculari elaborată de **Hund** (1928) și dezvoltată de R. S. **Mulliken**, E. **Hückel** și **van Vleck** (1935), consideră că *legătura covalentă ia naştere în urma mişcării simultane a electronilor de valență în cîmpul tuturor nucleelor atomice din moleculă.* În acest scop, *orbitalii atomici se contopesc formînd noi orbitali, orbitalii moleculari.* Ambele metode *L.V.* și *O.M.*, în principiu utilizează pentru calcul *metoda combinării liniare a orbitalilor atomici* (*L.C.A.O* — linear combination of atomic orbitals) și totodată apreciază că *legătura covalentă dintre doi atomi se realizează printr-o pereche de electroni cu spin opus, care aparține deopotrivă ambilor atomi.* În figura 6—4 se prezintă comparativ formarea legăturii covalente între doi atomi de hidrogen prin metoda *L.V* și *O.M*, iar în figura 6—5 formarea orbitalilor moleculari în cazul legăturilor duble și triple.

Considerații mai ample asupra metodei orbitalilor moleculari se vor face în cadrul capitolului rezervat combinațiile complexe (11.11). În cele ce urmează, legătura covalentă va fi tratată mai ales pe baza metodei *L.V* cu unele referiri la metoda *O.M*.

6.2.1. COVALENȚE PRIN SUPRAPUNEREA ORBITALILOR ATOMICI

6.2.1.1. LEGĂTURI σ

Prin suprapunerea maximă a norilor corespunzători la doi electroni, în vederea unirii a doi atomi de specii identice sau diferite, rezultă *legătura sigma σ simplă*, cea mai stabilă legătură covalentă, bicentrică bielectronică. După felul orbitalilor participanți deosebim:

— legături covalente σ prin suprapunerea orbitalilor *s-s* (fig. 6—6) cazul legăturii din molecula de hidrogen;

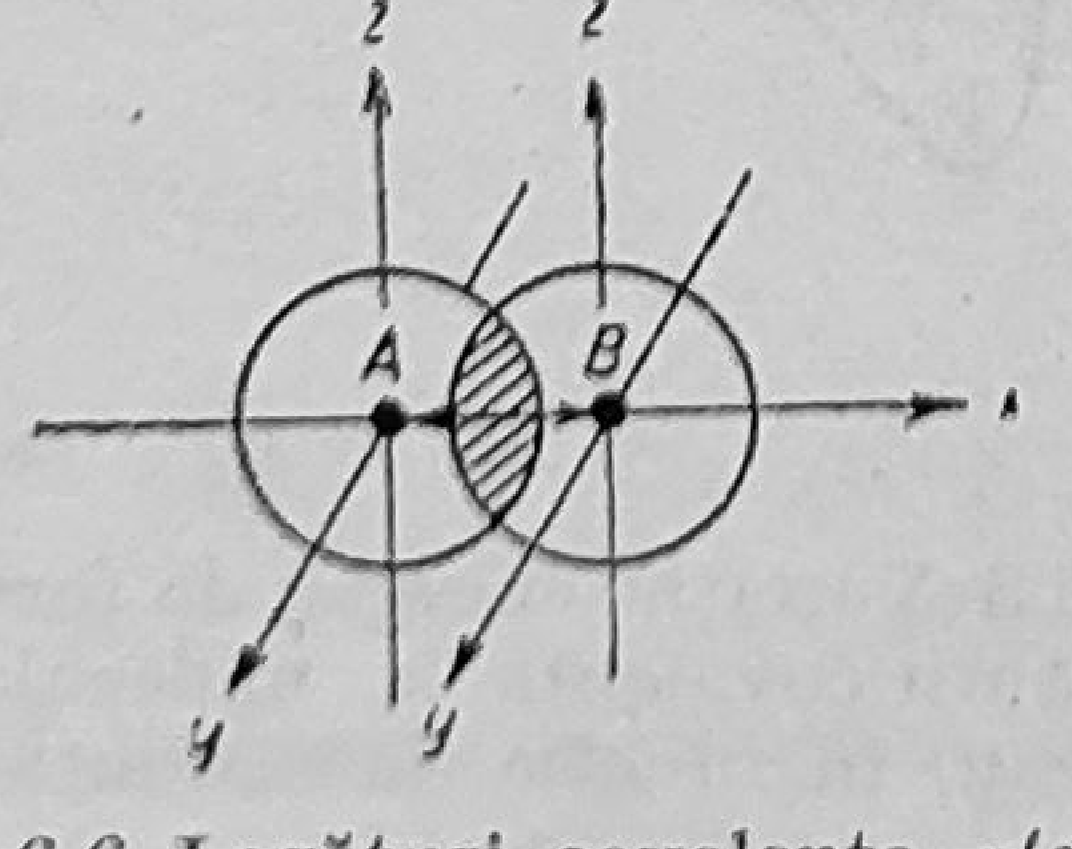


Fig. 6.6 Legături covalente σ(*s-s*).

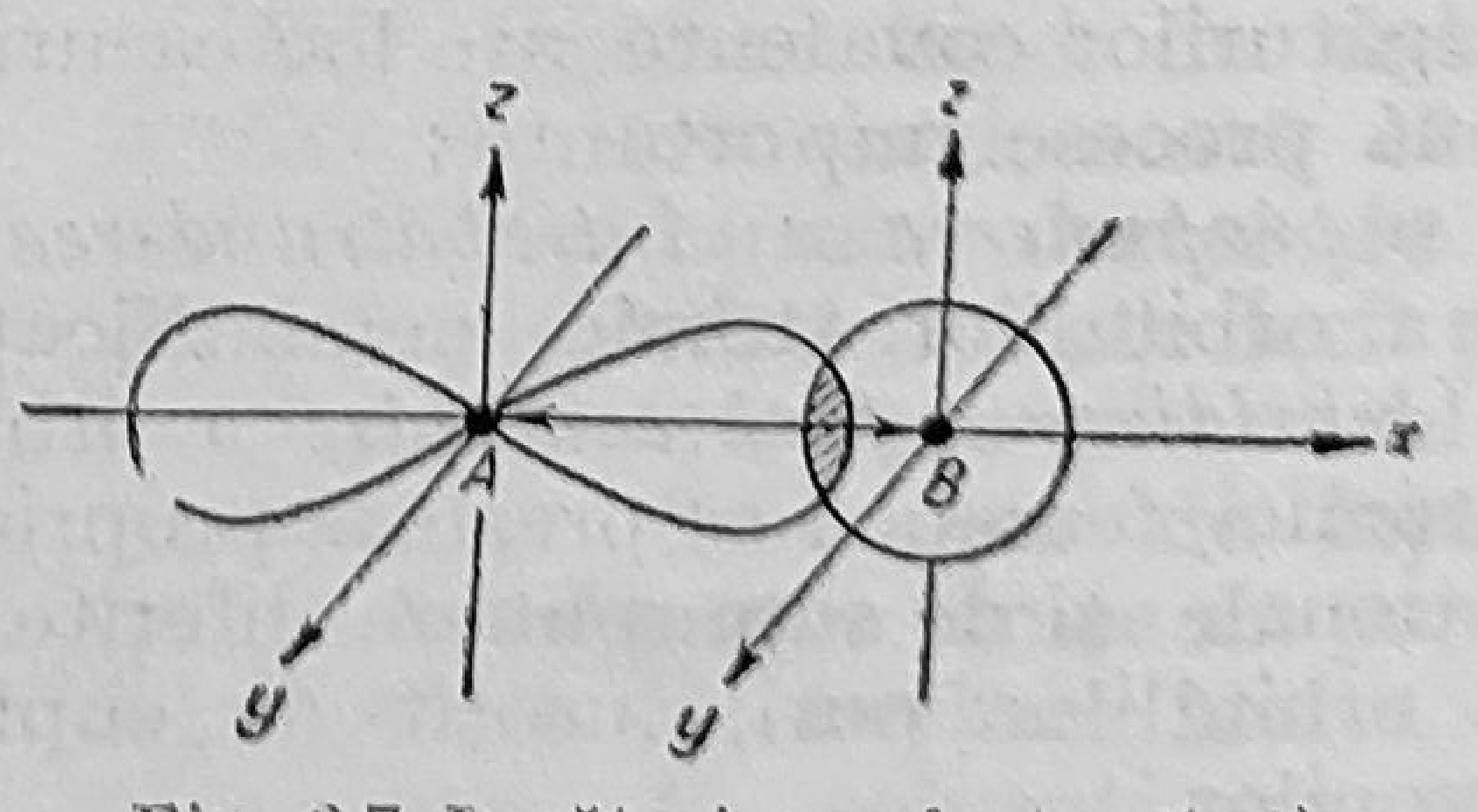


Fig. 6.7 Legături covalente σ(*s-p*).

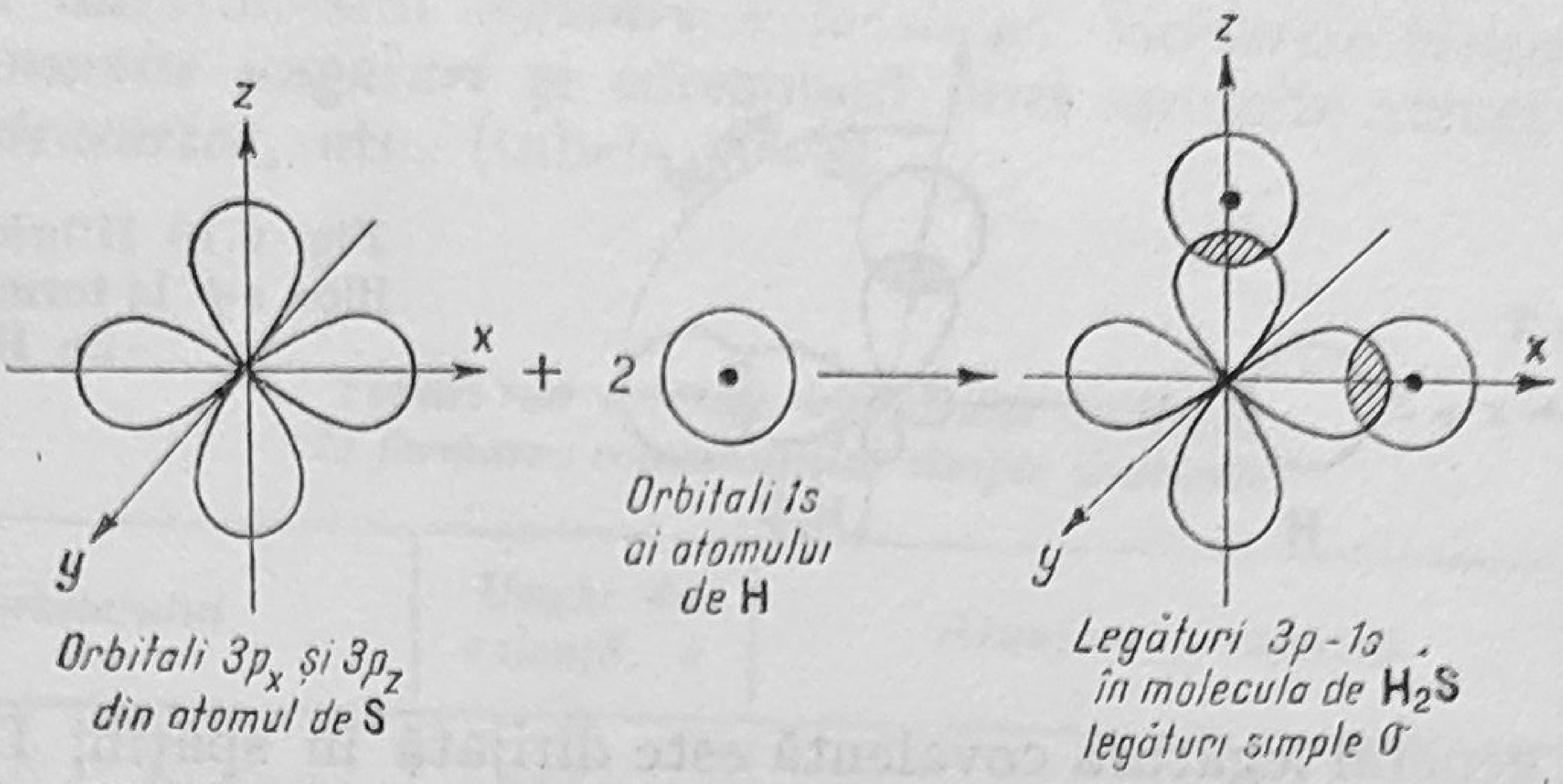

z
x
y
+ 2
Orbitali 3p_x și 3p_z din atomul de S
Orbitali 1s ai atomului de H
z
x
y
Legături 3p-1s în molecula de H_2S legături simple σ

Fig. 6.8 Formarea legăturilor σ(*s*-*p*) în molecula de H_2S.

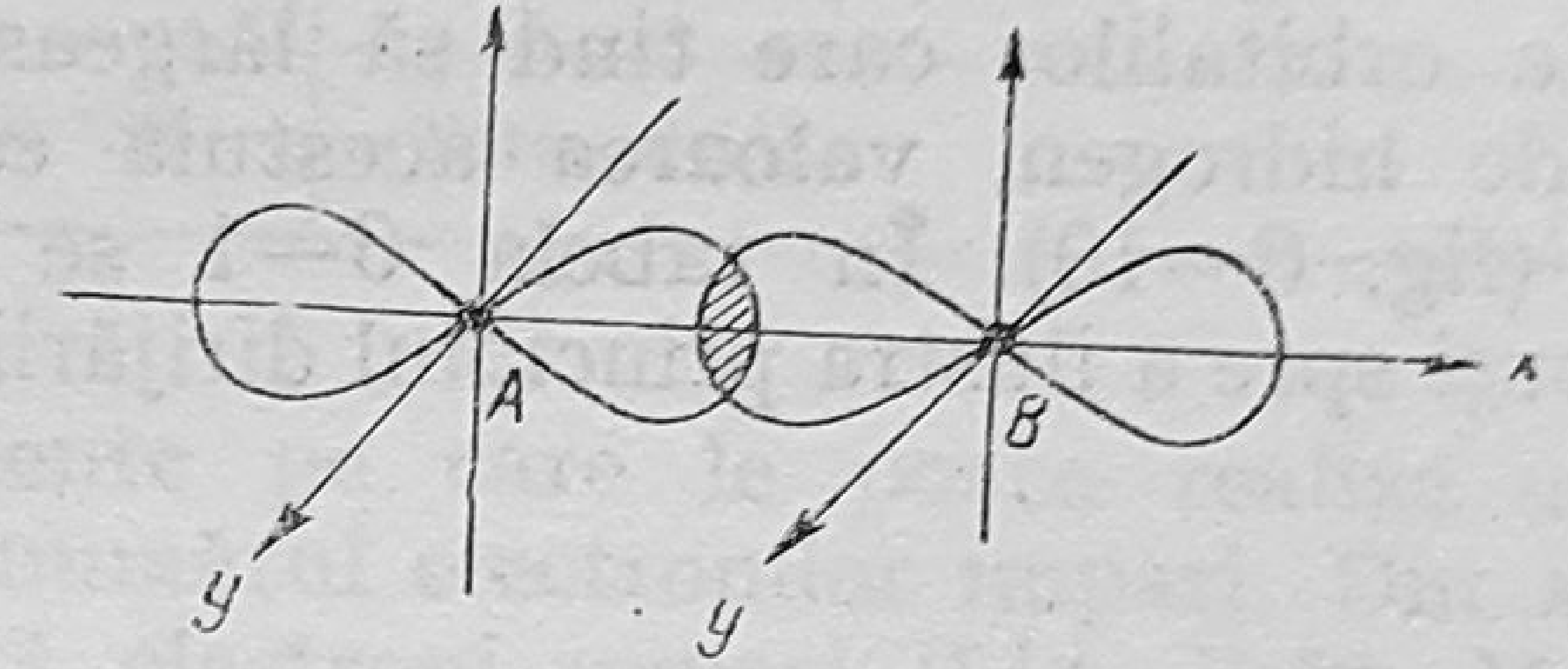


Fig. 6.9 Legături covalente σ(*p*-*p*).

— legături covalente σ prin suprapunerea orbitalilor *s*-*p* (fig. 6—7), cum sînt cele întîlnite în molecula de H_2S (fig. 6—8);

— legături covalente σ prin suprapunerea orbitalilor *p*-*p* (fig. 6—9) caracteristice legăturilor din moleculele de halogeni.

Legătura σ poate fi *localizată între oricare doi atomi dintr-o moleculă*, ca în cazul exemplelor anterioare sau *delocalizată*, adică *policentrică*, *distribuită asupra tuturor atomilor sau numai a cîtorva atomi din moleculă* (legături tricentrice, borani, carborani, etc.).

6.2.1.2. LEGĂTURI π

În cazurile în care după formarea legăturilor σ rămîn electroni necuplați pe ambii atomi, se pot forma legături suplimentare denumite π, perpendiculare pe legătura σ și mai slabe decît aceasta. Astfel de legături sînt caracteristice legăturilor chimice covalente multiple, putînd fi localizate (legătura dublă sau triplă) sau delocalizate (benzen, butadienă, compuși metal-organici policentrici, etc.).

6.2.2. COVALENȚE PRIN HIBRIDIZARE

6.2.2.1. LEGĂTURA σ LOCALIZATĂ

Generalități

Studiul distribuției electronice, arată că există direcții de maximă probabilitate de prezență a electronilor în spațiu și că aceste regiuni formează între ele în cazul orbitalilor *p* unghiuri de 90°. Așa se explică

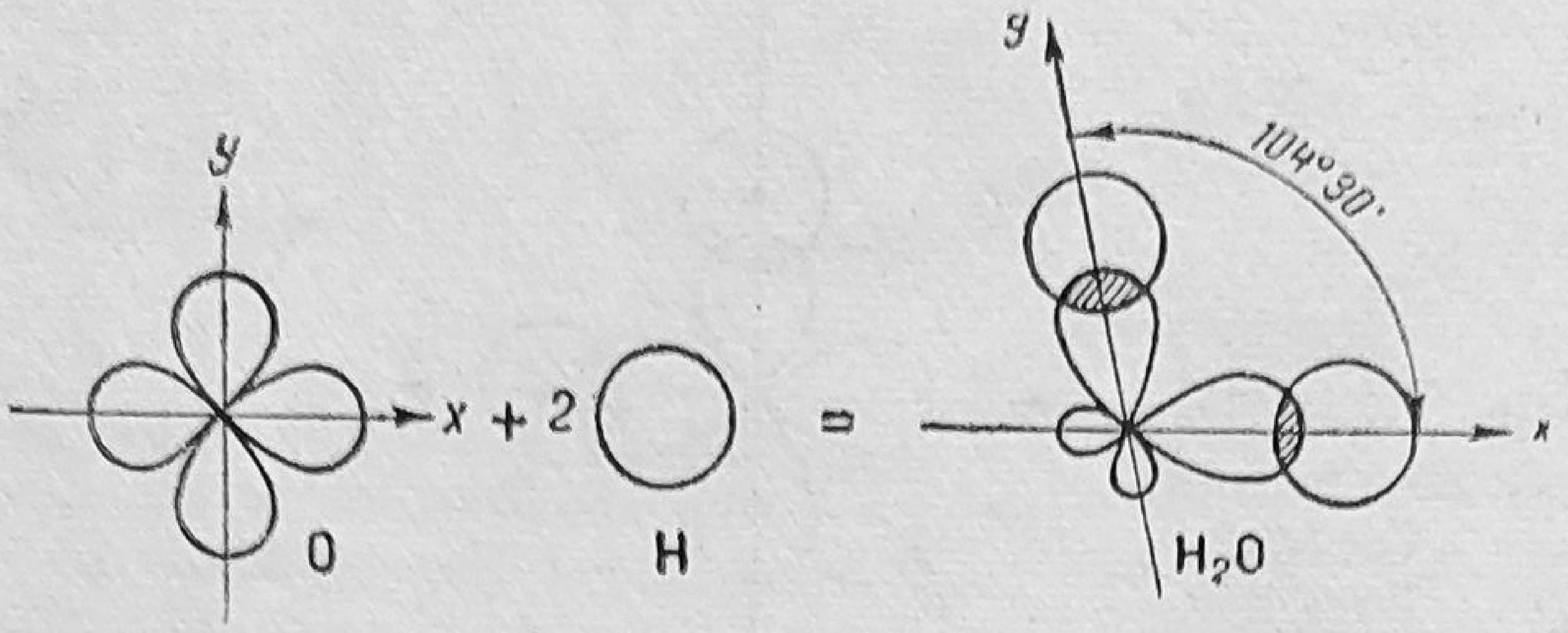


Fig. 6.10 Hibridizarea orbitalilor *s-p* la formarea moleculei de H_2O.

faptul că în general legătura covalentă este dirijată în spaţiu. De exemplu, molecula de apă, din cauza celor doi orbitali de legătură ai oxigenului care formează între ei un unghi $\alpha = 90°$ ar trebui să aibă o structură unghiulară cu unghiul α egal cu 90°. În realitate, din cauza unei uşoare hibridizări a orbitalilor care tind să lărgească unghiul în urma repulsiei orbitalilor de hidrogen, valoarea acestuia este mai mare şi anume $\alpha = 104°30'$ (fig. 6—10). În tabela 6—1 se dau valorile unghiului α la cîţiva compuşi spre a ilustra principiul dirijării valenţelor. Pentru a explica

Tabela 6—1

Valoarea unghiulară a legăturilor de valenţă

Compusul	*Elementele între care este cuprins unghiul de valenţă*	*Valoarea unghiului de valenţă*
H_2O	H—O—H	104°30'
NH_3	H—N—H	107°
H_2S	H—S—H	92°25'
PI_3	I—P—I	98°
$AsCl_3$	Cl—As—Cl	103°
BCl_3	Cl—B—Cl	120°

aceste comportări, s-a acreditat ideea *hibridizării orbitalilor atomici*. În cadrul metodei legăturilor de valenţă, *hibridizarea trebuie înţeleasă nu ca o contopire ci ca o egalizare de energie, ca o degenerare prin formarea de hibrizi în care electronii se distribuie după regula lui* Hund, în primul rînd ocupîndu-se orbitalii cu energia cea mai joasă. Această *egalizare se realizează prin extinderea în spaţiu în direcţia legăturii cu o micşorare corespunzătoare în direcţia opusă a unor orbitali suprapuşi*, cărora li se conferă proprietăţi de acoperire mai pronunţate decît în cazul orbitalilor puri. Ordinul degenerării corespunde cu numărul orbitalilor formaţi. Drept rezultat, în urma procesului de hibridizare, orbitalii îşi schimbă forma şi orientările în spaţiu. Legăturile covalente obţinute între specii identice sau diferite, sînt *legături σ localizate bicentrice bielectronice, dirijate după anumite unghiuri* și corespund unei anumite structuri: *liniară, trigonală, tetraedrică*, etc. (tabela 6–2).

Tabela 6–2

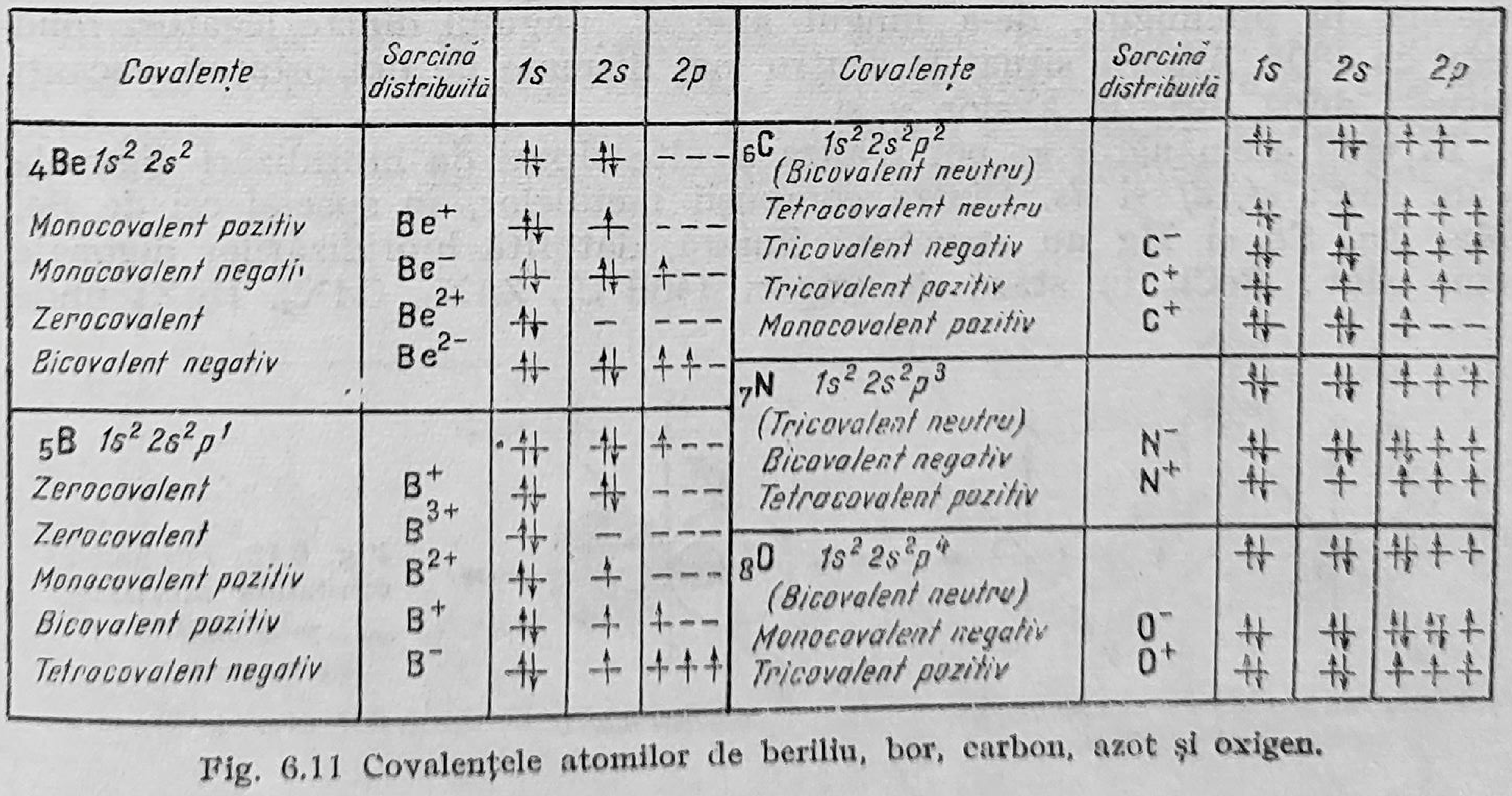
Tipuri de orbitali hibridizați întîlniți la formarea combinațiilor simple covalente

Tipul orbitalului		*Unghi de valență*, α	*Aranjare geometrică*	*Tipul legăturii*
sp, sf, dp, df, ds	Digonal	180°	Liniară	σ
sp^2, sf^2d^2s	Trigonal	120°	Triangular coplanară	σ
sp^3, spd^2 sf^3, d^3s	Tetraedric	109°28	Tetraedrică	σ

Numărul legăturilor covalente pe care le poate realiza un atom, în principal este determinat de numărul electronilor impari. Din acest punct de vedere, deosebim ioni fără electroni impari (Li^+, Be^{2+}, Mg^{2+},...) cu configurații de tip He sau ns^2np^6 și ioni cu electroni impari (B^+, C^-, C^+,...) în care sarcina nu este localizată, comportîndu-se ca și cum ar fi distribuită asupra tuturor atomilor din moleculă, acest tip de ioni putînd interacționa atît homeopolar cît și electrostatic. În figura 6–11 se dau exemple de covalențe la atomii de beriliu, bor, carbon, azot și oxigen.

Starea de valență

După cum s-a arătat, valorile unghiurilor de valență dintre atomii componenți ai unei molecule, diferă de unghiurile dintre orbitalii atomici



Covalențe	*Sarcină distribuită*	*1s*	*2s*	*2p*
$_4Be$ $1s^2\,2s^2$		↑↓	↑↓	— — —
Monocovalent pozitiv	Be^+	↑↓	↑	— — —
Monocovalent negativ	Be^-	↑↓	↑↓	↑ — —
Zerocovalent	Be^{2+}	↑↓	—	— — —
Bicovalent negativ	Be^{2-}	↑↓	↑↓	↑ ↑ —
$_5B$ $1s^2\,2s^2p^1$		↑↓	↑↓	↑ — —
Zerocovalent	B^+	↑↓	↑↓	— — —
Zerocovalent	B^{3+}	↑↓	—	— — —
Monocovalent pozitiv	B^{2+}	↑↓	↑	— — —
Bicovalent pozitiv	B^+	↑↓	↑	↑ — —
Tetracovalent negativ	B^-	↑↓	↑	↑ ↑ ↑
$_6C$ $1s^2\,2s^2p^2$ *(Bicovalent neutru)*		↑↓	↑↓	↑ ↑ —
Tetracovalent neutru		↑↓	↑	↑ ↑ ↑
Tricovalent negativ	C^-	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑
Tricovalent pozitiv	C^+	↑↓	↑	↑ ↑ —
Monocovalent pozitiv	C^+	↑↓	↑↓	↑ — —
$_7N$ $1s^2\,2s^2p^3$ *(Tricovalent neutru)*		↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑
Bicovalent negativ	N^-	↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑
Tetracovalent pozitiv	N^+	↑↓	↑	↑ ↑ ↑
$_8O$ $1s^2\,2s^2p^4$ *(Bicovalent neutru)*		↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑
Monocovalent negativ	O^-	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑
Tricovalent pozitiv	O^+	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑

Fig. 6.11 Covalențele atomilor de beriliu, bor, carbon, azot și oxigen.

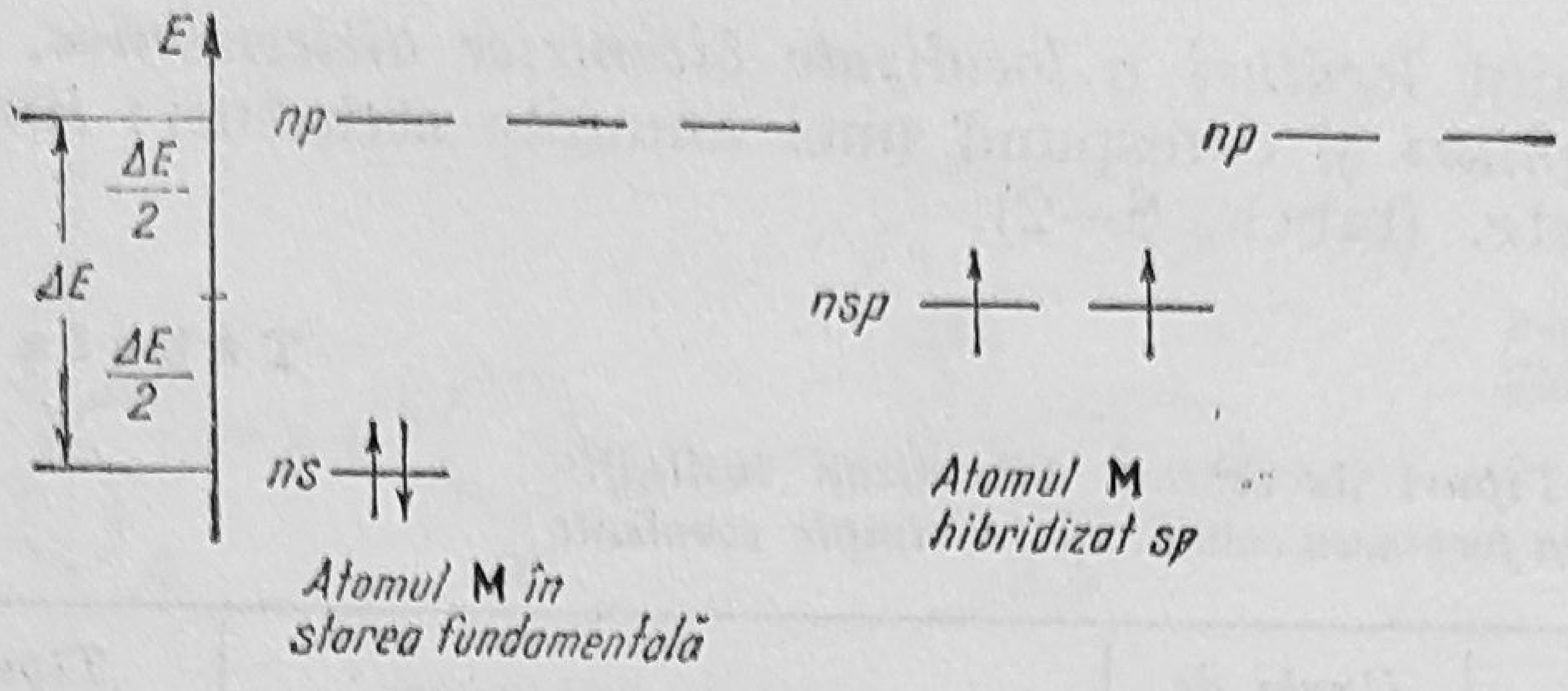


Fig. 6.12 Hibridizarea *sp* digonală.

puri, care nu mai au acelaşi caracter şi energie, definind o anumită *stare de valenţă*, numită *hibridă*. Starea de valenţă explică *tăria şi orientarea spaţială a legăturii chimice* şi se referă la *energia cheltuită pentru aducerea unui atom din starea fundamentală la starea de valenţă*, respectiv prin promovarea electronilor din starea fundamentală pe starea de valenţă.

Hibridizarea *sp* digonală

Formarea unei covalenţe σ prin hibridizare *sp*, se realizează prin participarea unui orbital *s* şi a unui orbital *p*. Ea se întîlneşte la atomii metalelor din grupa II*A* (Be, Mg) şi II*B* (Zn, Cd, Hg) care au toţi orbitalii interiori ocupaţi, iar pe orbitalii valenţiali *ns* în starea fundamentală, dispun de doi electroni cuplaţi. În procesul de hibridizare, electronii de pe stratul *ns* se decuplează, fiind promovaţi în cîte un orbital *sp*, rămînînd vacante două orbitale *p*, care au tendinţa de a fi ocupate ulterior prin acceptarea unor perechi de electroni (fig. 6—12). În acest caz ordinul degenerării este doi, energiile orbitalilor hibrizi avînd o valoare intermediară între energia orbitalului *s* şi a orbitalului *p*. În ansamblu, atomul nu-şi modifică starea energetică, deoarece în formarea orbitalilor hibrizi orbitalul *p* cedează din energia lui, o cantitate corespunzătoare cu cea pe care o primeşte orbitalul *s*, trecînd în starea *bicovalentă* cu doi electroni necuplaţi. Forma orbitalilor hibrizi, de asemenea va fi intermediară între formele celor doi orbitali *s* şi *p* (fig. 6—13), găsindu-se dispuşi în prelungire, de-a lungul axei *x*, unghiul dintre legături fiind egal cu 180°. Atomul situat la centru mai dispune de doi orbitali vacanţi situaţi după direcţia axelor *y* şi *z*.

În mod asemănător se pot realiza şi alte tipuri de hibridizări digonale cum sînt: *sf*, *df* şi *ds*. Dintre compuşii metalelor, în special cei de Be, Mg, Zn, Cd şi Hg au structură liniară, datorită hibridizărilor digonale cum sînt: $BeCl_2$ în stare de vapori (488 °C), ZnX_2, CdX_2, HgX_2 unde

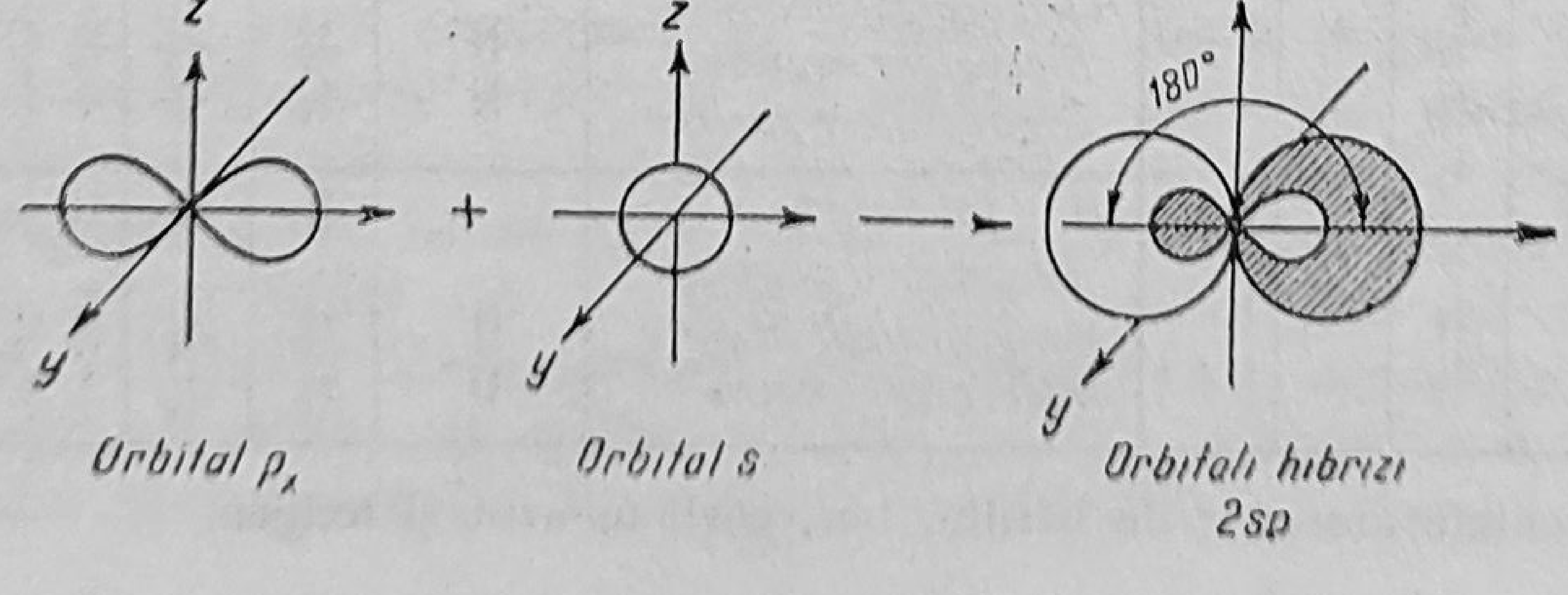


Fig. 6.13 Formarea orbitalilor hibrizi *sp* digonali.

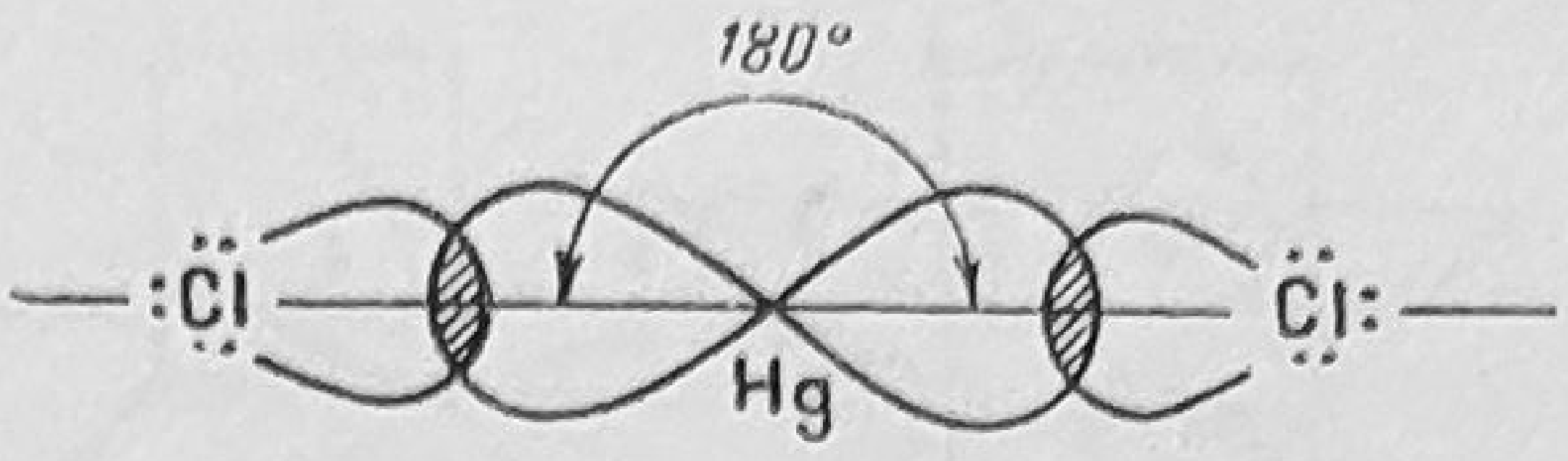


Fig. 6.14 Formarea moleculei de $HgCl_2$ prin hibridizare *sp*.

X = F, Cl, Br, I. În figura 6—14 se prezintă forma și orientarea orbitalilor *sp* din molecula de $HgCl_2$. Hibridizări de tip *sp* întîlnim, de asemenea, la formarea a numeroși compuși metalorganici de forma generală $M^{II}R_2$, $M^{III}R_2^+$, precum și în cadrul unor ioni cum este cel de $[Ag(CN)_2]^-$, etc.

Hibridizarea sp^2 **trigonală**

Atomii elementelor din grupa III*A*, ce dispun în starea fundamentală de trei electroni în stratul valenței (ns^2p^1), prin hibridizare formează trei orbitali hibrizi echivalenți sp^2, ordinul degenerării fiind trei (fig. 6—15). Cei trei orbitali, respectiv cele trei legături covalente σ sînt orientate coplanar în planul *xy* sub un unghi de 120° (fig. 6—16). Atomul de metal situat în centru mai dispune de un orbital *p* vacant nehibridizat, perpendicular pe acest plan, putînd accepta o pereche de electroni de la un donor.

În afară de hibridizarea sp^2 se mai cunosc și alte tipuri de hibridizări trigonale cum sînt: dp^2 și d^2s, precum și hibridizări de tipul p^3 sau f^3, în care forma spațială este piramidal-trigonală.

Dintre compușii care rezultă prin hibridizări sp^2 amintim pe cei metalorganici de tipul $M^{III}R_3$, $M^{II}R_2D$ unde D = atom donor, $M^{II}R_3^-$, precum și ionii CO_3^{2-}, NO_3^-, $[Ag(PR_3)_3]^+$, etc.

Hibridizarea sp^3 sau spd^2 **tetraedrică**

Hibridizarea sp^3 se realizează prin participarea tuturor orbitalilor *s* și *p* din stratul valențial al atomilor (fig. 6—17), cînd rezultă patru orbitali hibrizi dirijați spre vîrfurile unui tetraedru regulat, unghiurile dintre legăturile covalente σ fiind de 109°28′ iar ordinul degenerării patru (fig. 6—18).

Hibridizarea sp^3 este caracteristică pentru combinațiile carbonului, avînd ca prototip molecula de CH_4. Mai frecventă se pare că este hibridizarea spd^2 cu participarea a doi orbitali *d*. Molecule tetraedrice cu patru legături σ se întîlnesc, în cadrul a numeroși compuși cum sînt cei

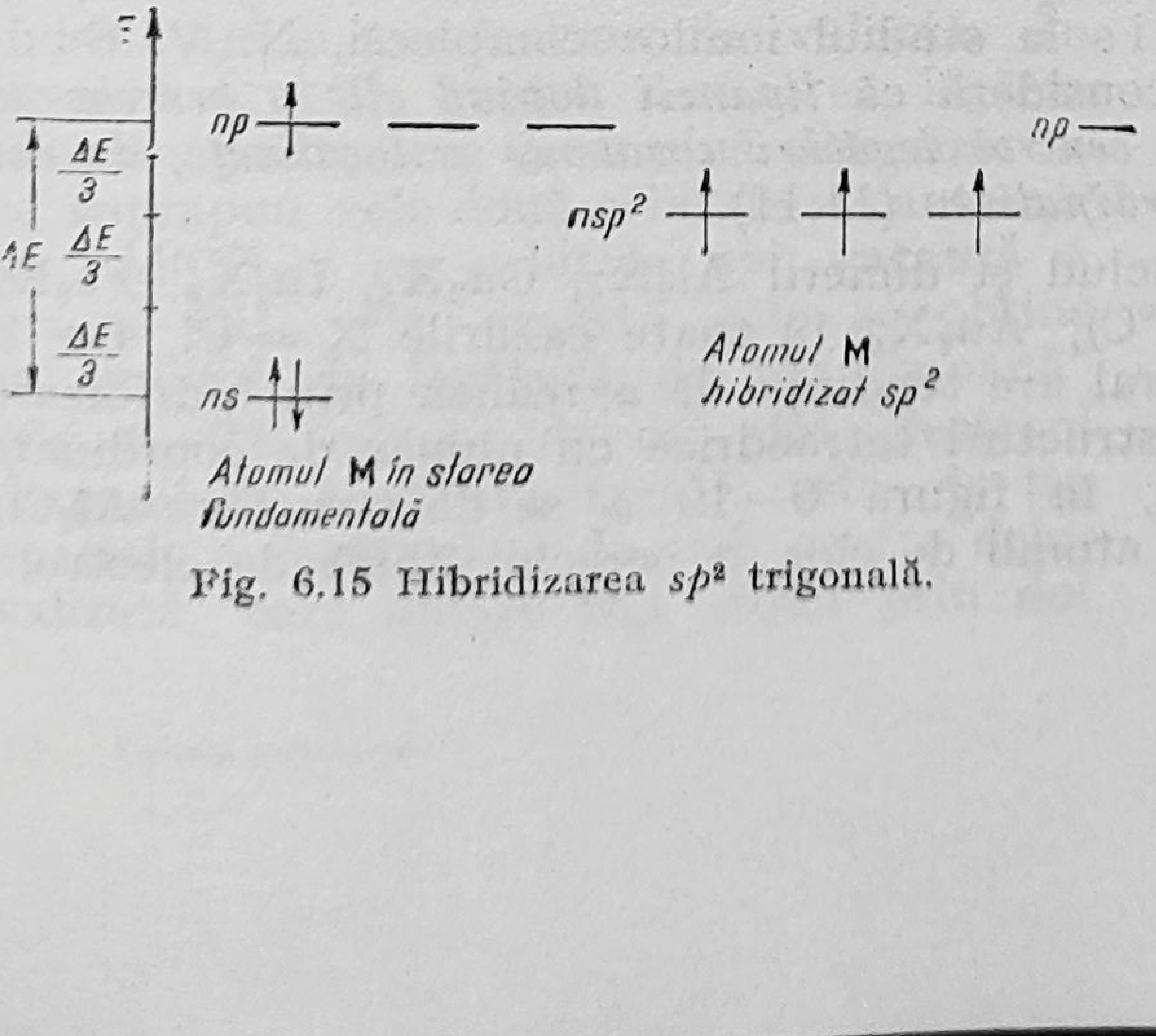


Fig. 6.15 Hibridizarea sp^2 trigonală.

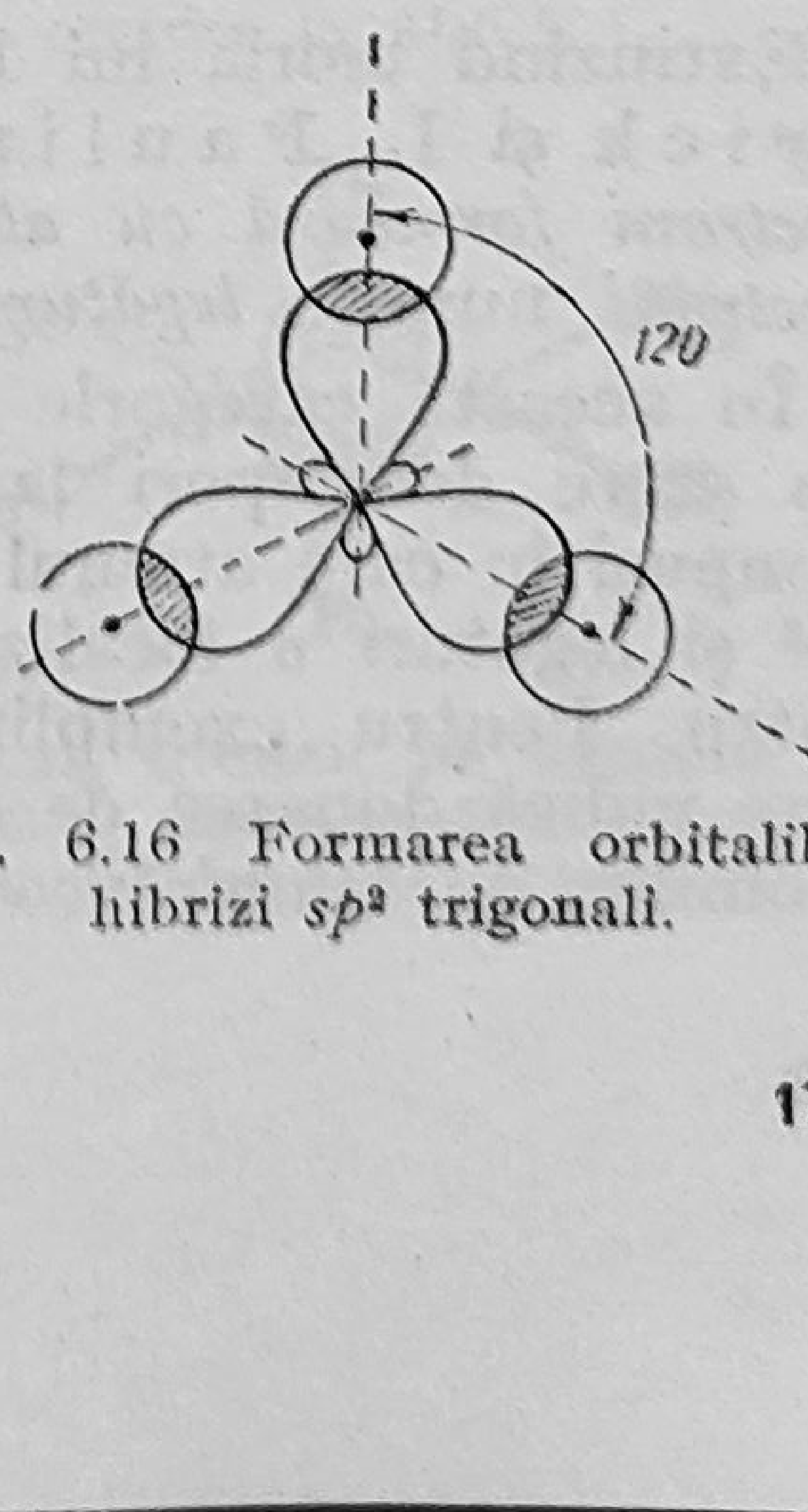


Fig. 6.16 Formarea orbitalilor hibrizi sp^2 trigonali.

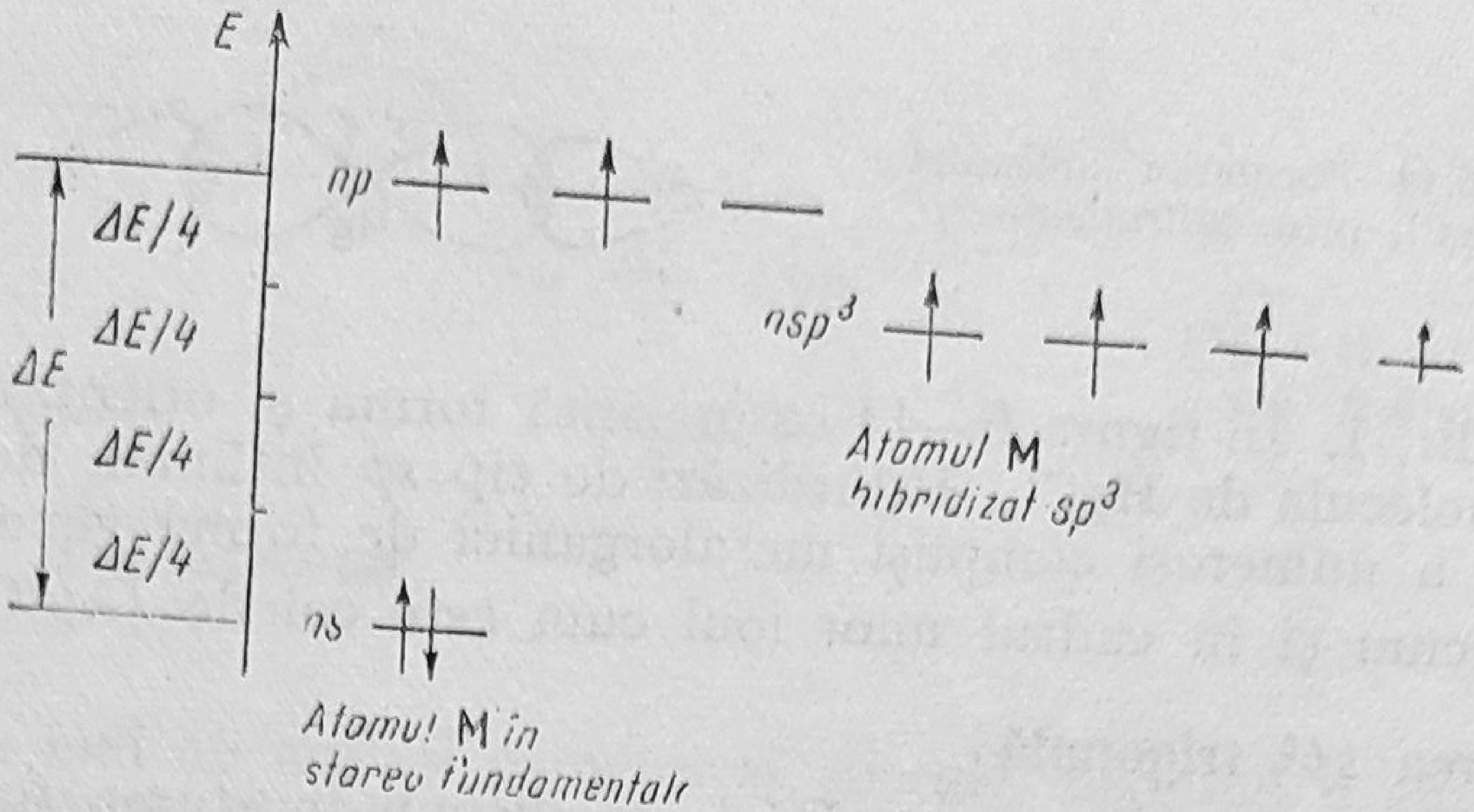


Fig. 6.17 Hibridizarea sp^3 tetraedrică.

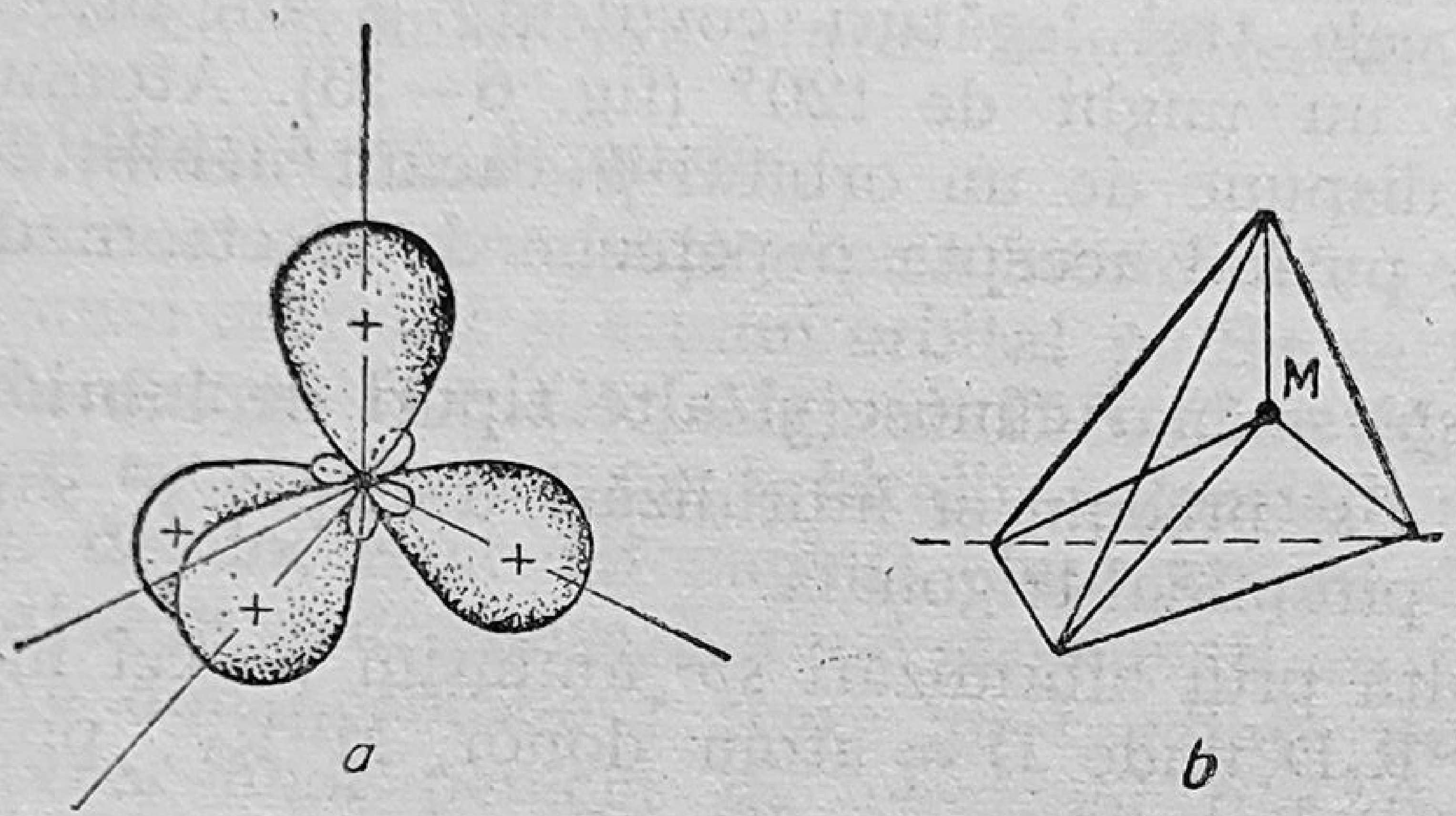


Fig. 6.18 Formarea orbitalilor hibrizi sp^3 tetraedrici: *a* — distribuția norilor electronici; *b* — structura lor spațială.

de GeX_4, SnX_4, PbX_4, la compușii metalorganici de tipul $M^{IV}R_4$, $M^{III}R_3D$ (unde D = atom donor), $[M^{III}R_2D_2]^+$, $M^{II}R_2 \cdot 2D$, $M^{II}R_4^{2-}$, etc., precum și în cadrul unor atomi ai oxiacizilor cum sînt: PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-, etc.

În mod asemănător la elementele tranziționale, se cunosc hibridizări de tip d^3s în cazul ionilor de VO_4^-, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, etc., sau de tip sf^3 în compușii lantanidelor și actinidelor.

6.2.2.2. LEGĂTURA σ COORDINATIVĂ

Extinzînd teoria lui Lewis la studiul ionilor complecși, N. V. Sidgwick și L. Pauling, consideră că *liganzii donînd cîte o pereche de electroni formează cu atomul central legături covalente σ localizate, de doi electroni* numite *legături coordinative.* (11.11).

În această categorie se includ și dimerii Al_2X_6, Ga_2X_6, In_2X_6, Fe_2X_6 (în stare de vapori la 400°C), Au_2X_6 în toate cazurile X = Cl, Br, I. compuși în care atomul central are tendința de a realiza prin hidribizare sp^3 și legături σ localizate, structuri tetraedrice cu număr de coordinare patru. Pentru exemplificare, în figura 6—19 *a* se dă structura Al_2Cl_6 care indică donarea de către atomii de clor, a perechii libere de electroni atomilor de aluminiu.

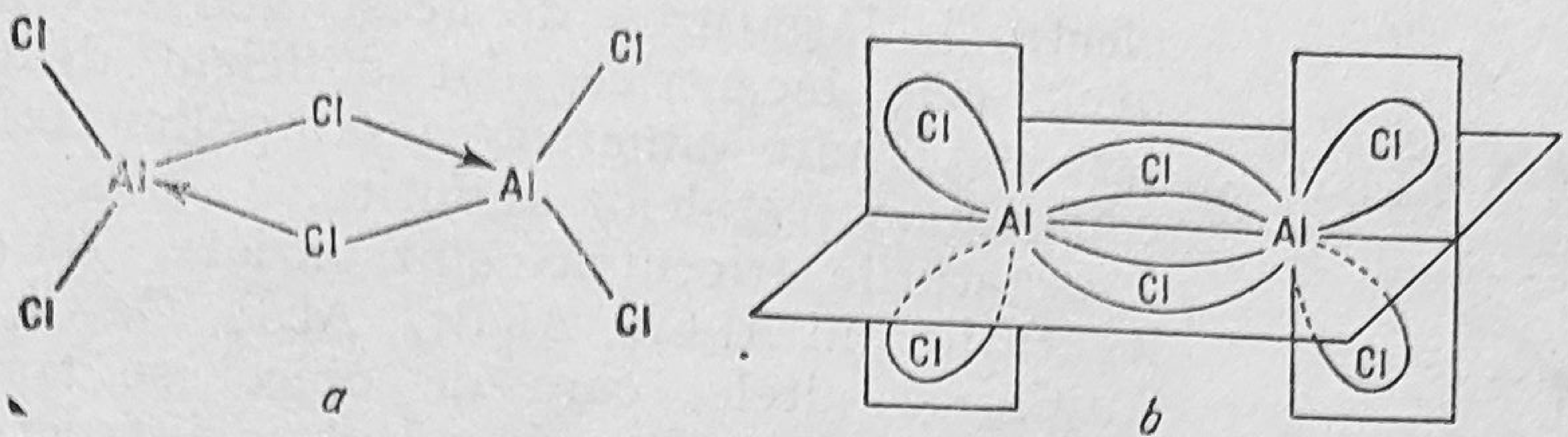


Fig. 6.19 Explicarea formării legăturilor chimice în molecula de Al_2Cl_6 pe baza:
a — legăturilor σ coordinative; b — legăturilor tricentrice polielectronice.

Menţionăm că legăturile din cadrul acestor compuşi cum este Al_2Cl_6, pot fi tratate şi ca legături σ policentrice, (fig. 6—19 b). respectiv tricentrice delocalizate (polielectronice) aşa cum se va arăta mai departe.

6.2.2.3. LEGĂTURA σ POLICENTRICĂ DELOCALIZATĂ, CU DEFICIT DE ELECTRONI

Legături tricentrice

Un număr redus de elemente, printre care se găsesc Be, B, Al, Ga, In şi altele, care au stratul valenţial ocupat mai puţin de jumătate cu electroni, manifestă tendinţa de a forma compuşi dimeri sau polimeri, uniţi prin punţi ce conţin un tip special de legături σ. Caracteristica acestor legături cu deficit de electroni, o constituie faptul că *o pereche de electroni, leagă trei atomi în fiecare punte*, rezultînd *legături tricentrice bielectronice*. De exemplu în $Al_2(CH_3)_6$ aşa cum rezultă din figura 6—20, pentru formarea legăturilor de $Al(CH_3)_2$, atomii de aluminiu din grupele CH_3, dispunînd de cîte patru orbitale hibridizate sp^3 nu le folosesc decît parţial. Astfel, aluminiul utilizează numai două orbitale sp^3 spre a forma două legături σ cu grupele CH_3, rămînîndu-i vacantă o orbitală sp^3 şi un electron valenţial. La fel carbonului din grupa CH_3, îi rămîne vacantă o orbitală hibridă sp^3 şi un electron de valenţă. În această situaţie, pentru realizarea legăturilor din punte care determină dimerizarea, se suprapun cele două orbitale vacante sp^3 ale $Al(CH_3)_2$ cu orbitala sp^3 vacantă a grupei CH_3. Pe această cale se obţine un orbital de legătură de tip „banană" (fig. 6—21) ocupat de cei doi electroni disponibili. Legătura creată este de tip special, o legătură σ de trei centre delocalizată, care uneşte trei atomi prin doi

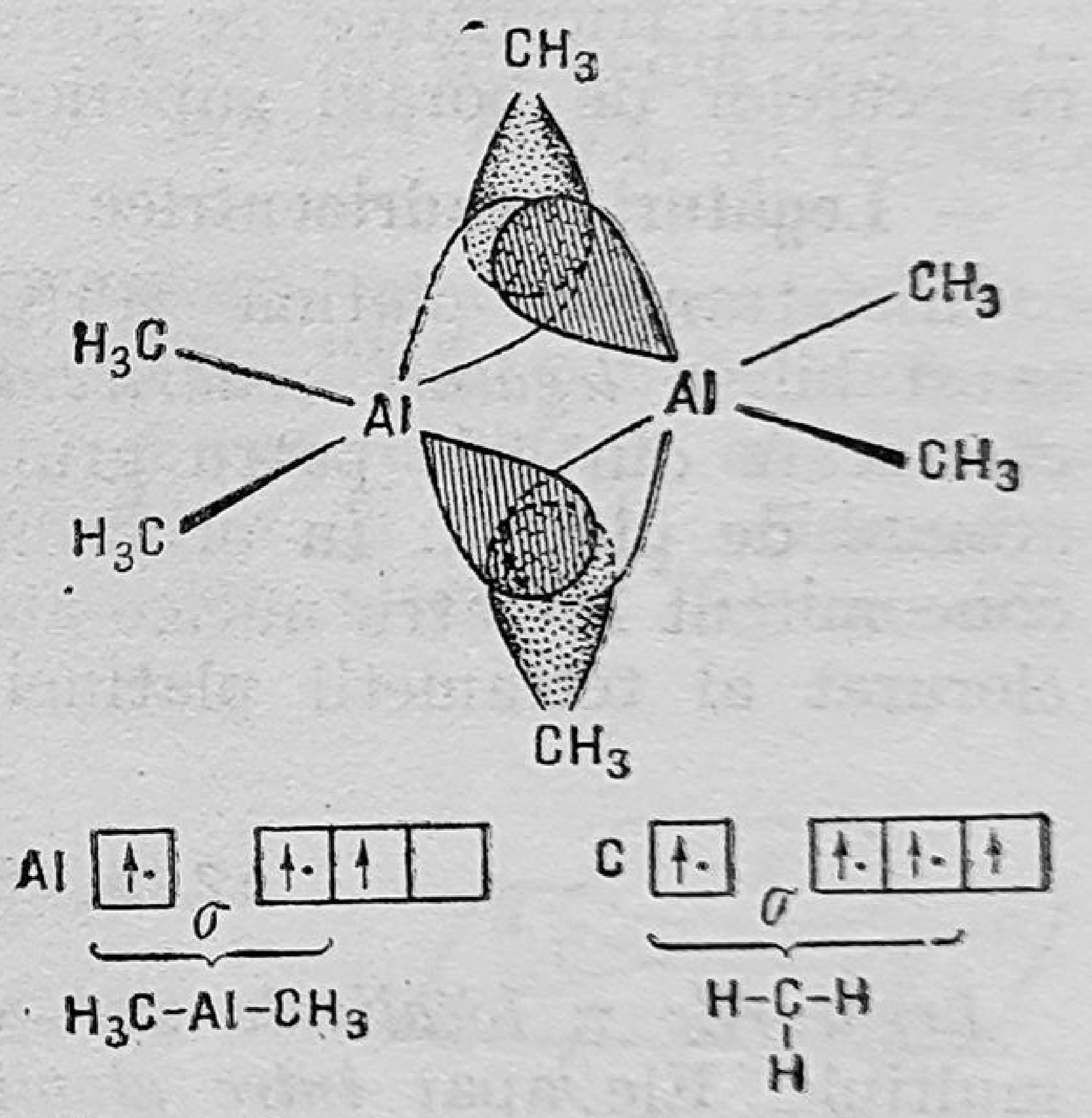


Fig. 6.20 Formarea legăturilor tricentrice la $Al_2(CH_3)_6$.

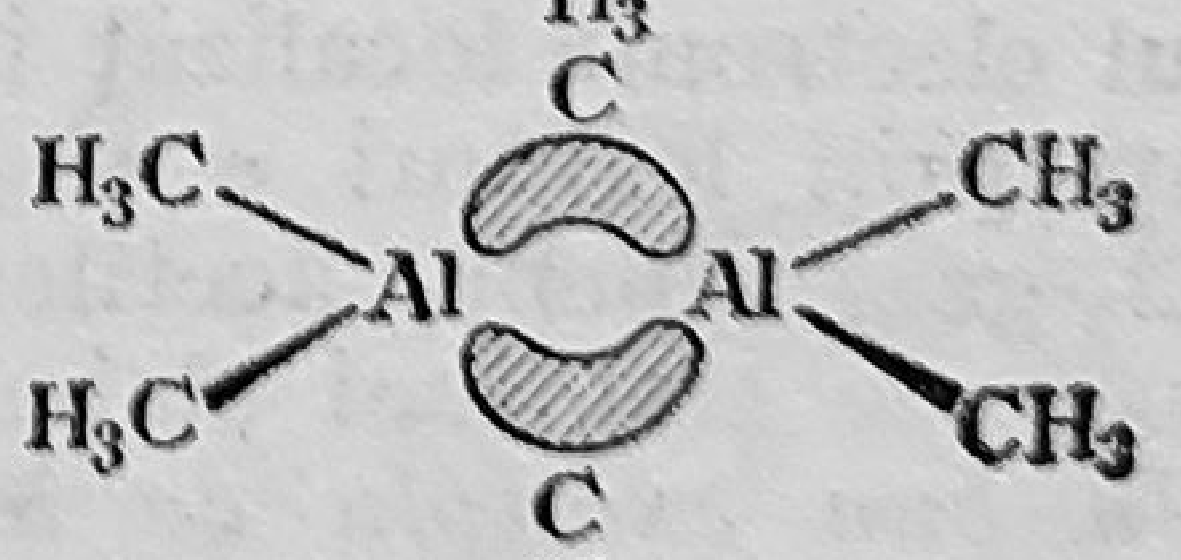


Fig. 6.21 Orbitali de legătură tip „banană" corespunzători formării moleculei de $Al_2(CH_3)_6$.

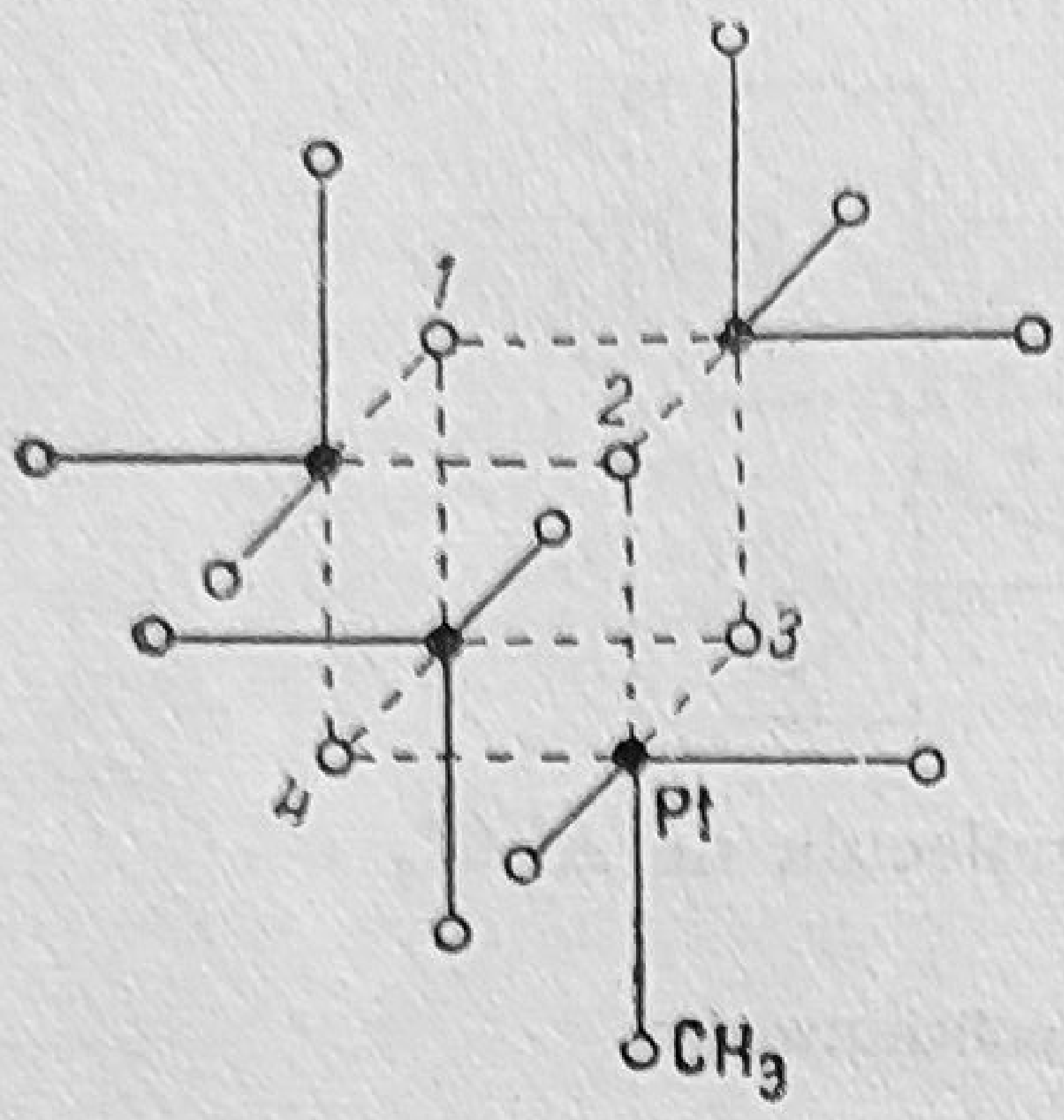
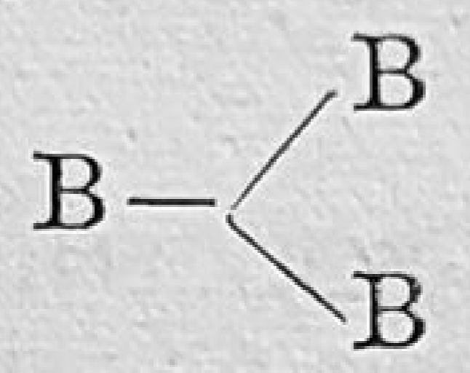


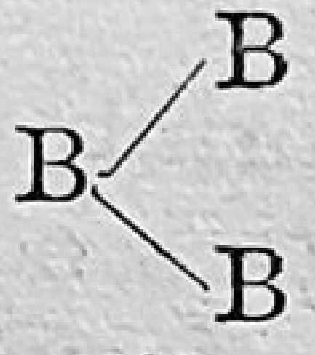
Fig. 6.22 Legături cvadricentrice în $[Pt(CH_3)_4]_4$.

electroni. Legăturile de acest gen sînt mai slabe decît cele bicentrice, dar suficient de puternice spre a permite dimerizarea sau polimerizarea unor compuşi ai metalelor amintite.

Legăturile tricentrice sînt variate. De exemplu, legăturile din Al_2Cl_6, Al_2Br_6, Al_2I_6, Ga_2Cl_6, Fe_2Cl_6, Au_2Cl_6 şi altele, care de obicei se tratează ca legături coordinative în cadrul unei structuri tetraedrice cu hibridizare sp^3, pot fi abordate şi ca legături tricentrice polielectronice în cadrul legăturilor σ delocalizate (fig. 6—19 *b*).

Un alt exemplu de legături tricentrice îl constituie cele dintre atomii de bor, ce pot fi clasificate în:

— *legături tricentrice centrale*  obținute pe seama orbitalilor σ ai celor trei atomi de bor, avînd densitatea norului de electroni concentrată în centrul triunghiului format de atomii de bor;

— *legături tricentrice deschise*  formate pe seama a doi orbitali σ ai atomilor marginali şi a orbitalilor π ai atomului central.

Legături tricentrice de genul celor de mai sus, se întîlnesc în cadrul moleculelor de borani superiori şi de carborani $B_nC_2H_{n+2}$.

— **Legături cvadricentrice**

În tetrametil platină $[Pt(CH_3)_4]_4$ combinație deficitară în electroni, se stabilesc *legături cvadricentrice* (fig. 6—22), caracterizate prin aceea că fiecare din cele patru grupe 1, 2, 3, 4 de CH_3 sînt legate identic de atomul de platină. În orbitalii cvadricentrici rezultați, electronii aparțin concomitent la patru nuclee atomice. O structură similară are şi derivatul clorurat al tetrametil platinei: $[Pt(CH_3)_3Cl]_4$.

6.2.2.4. LEGĂTURA π LOCALIZATĂ

Legăturile π localizate sînt caracteristice legăturilor chimice covalente multiple. Ele apar *între atomi de acelaşi fel (C=C) sau între doi atomi diferiți, numai după ce în prealabil s-a stabilit o legătură simplă* σ. Legăturile π, cel mai bine pot fi tratate pe baza teoriei orbitalilor moleculari, conform căreia constau dintr-un orbital molecular de tip special, avînd norul electronic localizat în două regiuni de o parte şi de alta a atomilor legați prin legături σ şi perpendicular pe legătura σ, cum este cazul în $BeCl_2$-gaz, etilenă, acetilenă, etc. Deoarece norii electronilor π sînt mai difuzi, ele sînt mai slabe decît legăturile σ.

Un bun exemplu de legătură π localizată între doi atomi îl constituie legătura Be-Cl în $BeCl_2$ în stare gazoasă (>750°C). În acest caz atomul de Be posedînd patru electroni şi dispunînd de doi orbitali *p* neocupați cu electroni hibridizați, îşi completează octetul cu cîte o pereche de electroni de la fiecare din cei doi atomi de clor, care prin transfer realizează

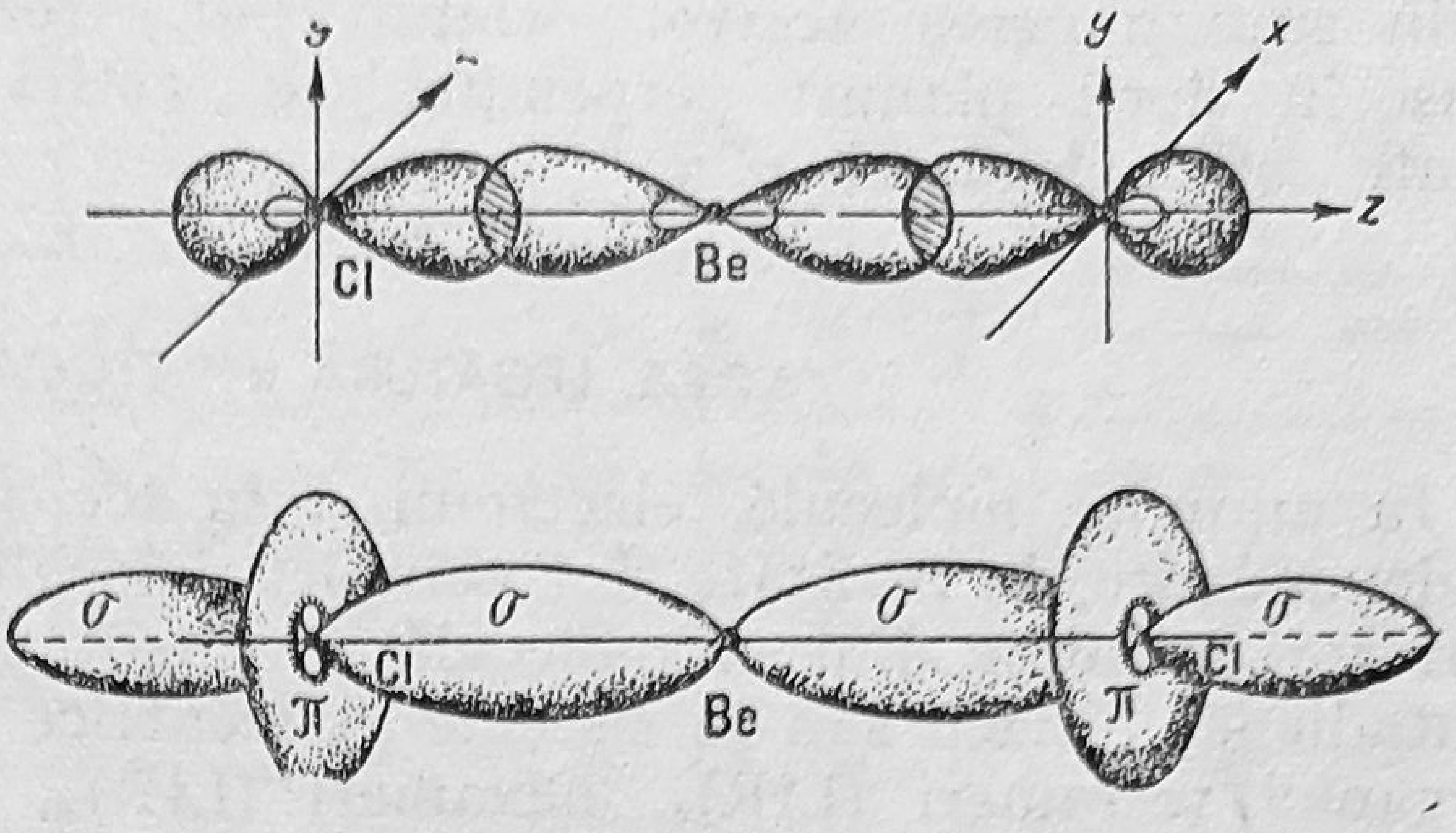


Fig. 6.23 Formarea legăturilor Be-Cl în $BeCl_2$ gazos.

legături π perpendiculare pe legăturile σ (fig. 6—23). Prin aceasta legăturile Be-Cl se prezintă ca legături duble.

Legătura dublă. În cazul etilenei, pe seama orbitalilor hibrizi sp^2 ai atomilor de carbon, se formează legături σ localizate atît între atomii de C—C, cît și între atomii de carbon și hidrogen C—H. Toate aceste legături se află situate în același plan, unghiurile de valență fiind de 120°. Pe lîngă legăturile de bază σ, între atomii de carbon, se poate produce o suprapunere suplimentară a orbitalilor p paraleli și de același semn, rămași nehibridizați, dispuși perpendicular pe planul legăturilor σ (fig. 6—24). Prin fuziune, ei formează un nou tip de legătură π, avînd forma a două volume alungite simetric în raport cu planul xOy. Legătura π este mai puțin stabilă decît legătura σ, datorită unui grad mai mic de suprapunere a orbitalilor, fapt pentru care energia legăturii duble din moleculă, nu este dublul legăturii simple. În acest fel, legătura dublă, în realitate este o legătură σπ.

Legătura triplă În cazul moleculei de acetilenă, în care cei doi atomi de carbon utilizează doi orbitali hibrizi sp la 180°, pentru a forma legături C-C și C-H, legături covalente σ, se constată că fiecărui atom de carbon după stabilirea legăturilor σ îi rămîn disponibili cîte un orbital p_y și p_z conținînd fiecare cîte un electron (fig. 6—25).

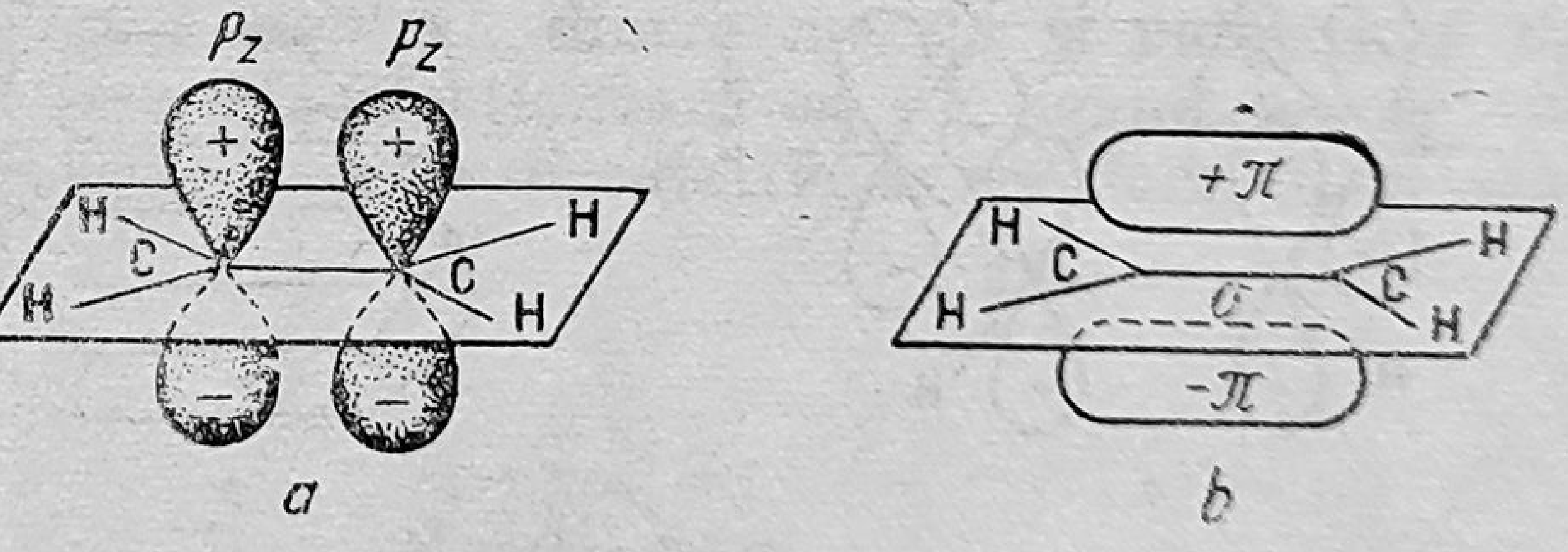


Fig. 6.24 Formarea legăturilor duble în molecula de etilenă :
a — distribuția norilor electronici p_z ;
b — legăturile π.

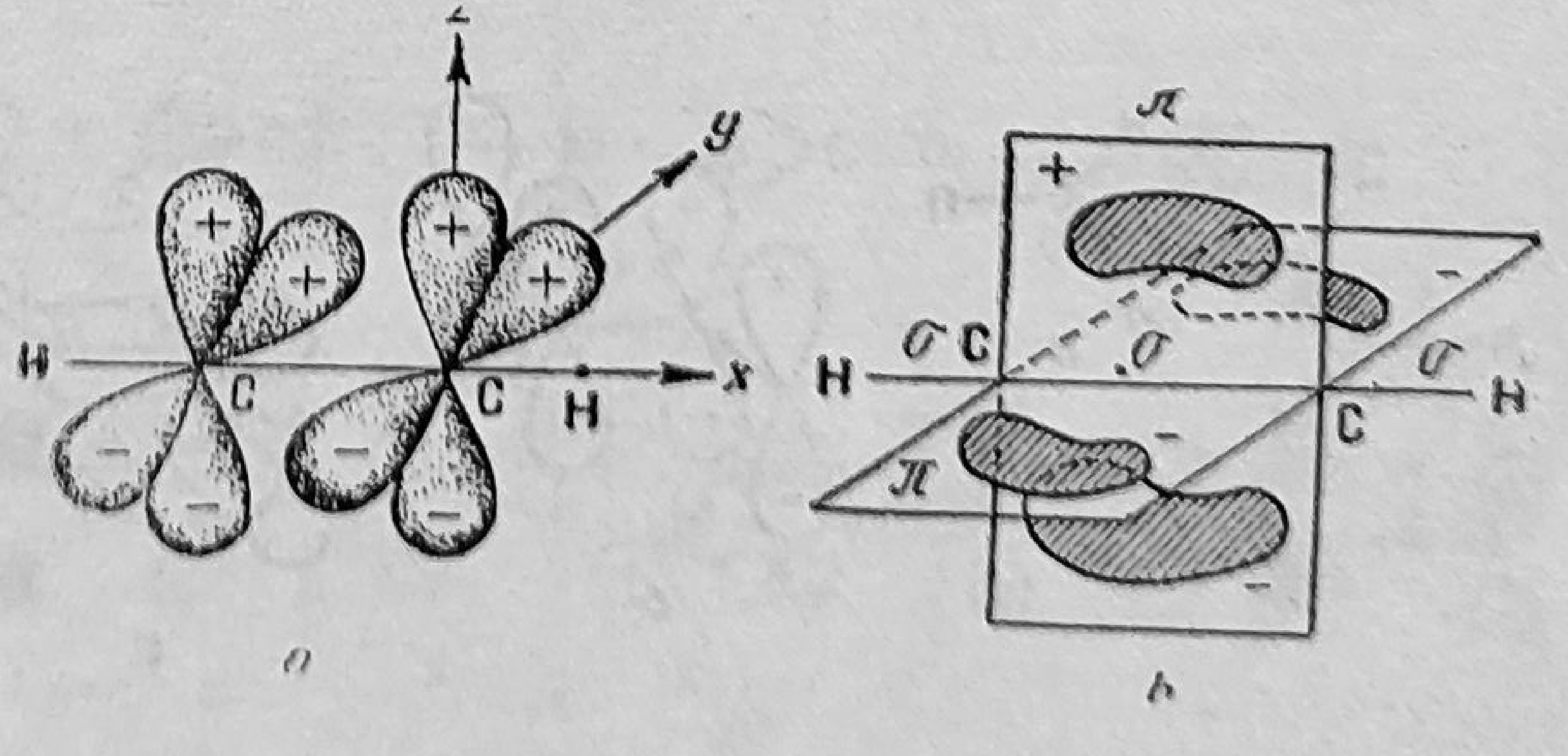


Fig. 6.25 Formarea legăturii triple în molecula de acetilenă :
a — distribuția norilor electronici p_z ;
b — legăturile π localizate.

Prin suprapunerea acestor orbitali puri, rezultă două legături π dispuse în două planuri perpendiculare, astfel că legătura triplă în realitate este o legătură $\sigma 2\pi$.

6.2.2.5. LEGĂTURA π DELOCALIZATĂ

În anumite molecule, electronii π în loc să fie localizaţi prin legături independente, în realitate sînt complet delocalizaţi adică distribuiţi asupra tuturor atomilor dintr-o moleculă sau asupra cîtorva atomi cum este în butadienă, benzen sau în sisteme policentrice de exemplu compuşi metal-organici tetrameri $(LiR)_4$, hexameri $(LiR)_6$, carborani $C_2B_{10}H_{12}$, metal-carbonili polinucleari, compuşi de tip cluster, etc.

Cel mai interesant exemplu de legătură π delocalizată îl constituie benzenul, combinaţie formal nesaturată, în care atomii de carbon hibridizaţi sp^2, formează fiecare cîte două legături σ cu doi atomi de carbon vecini şi o legătură σ cu atomul de hidrogen, toate legăturile acestea fiind dispuse în acelaşi plan. Totodată, perpendicular pe ele se găsesc trei legături π delocalizate pe întregul sistem de legături C-C (fig. 6—26).

În afară de hidrocarburile organice, numeroase alte substanţe organice printre care hidrocarburile nesaturate cu duble legături conjugate, de exemplu butadiena (fig. 6—27), nitroderivaţii, sărurile acizilor organici şi altele prezintă delocalizarea electronilor π.

Dintre substanţele anorganice, BCl_3 şi o serie de anioni cum sînt CO_3^{2-} (hibridizare sp^2), PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^- (hibridizare sp^3 sau spd^2), VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^- (hibridizare d^3s) şi alţii conţin alături de legături σ şi legături π delocalizate (fig. 6—28). În cadrul acestor anioni, fiecare legătură avînd parţial caracter de legătură simplă şi de legătură dublă, fenomenul se explică mai ales prin rezonanţă între structurile limită.

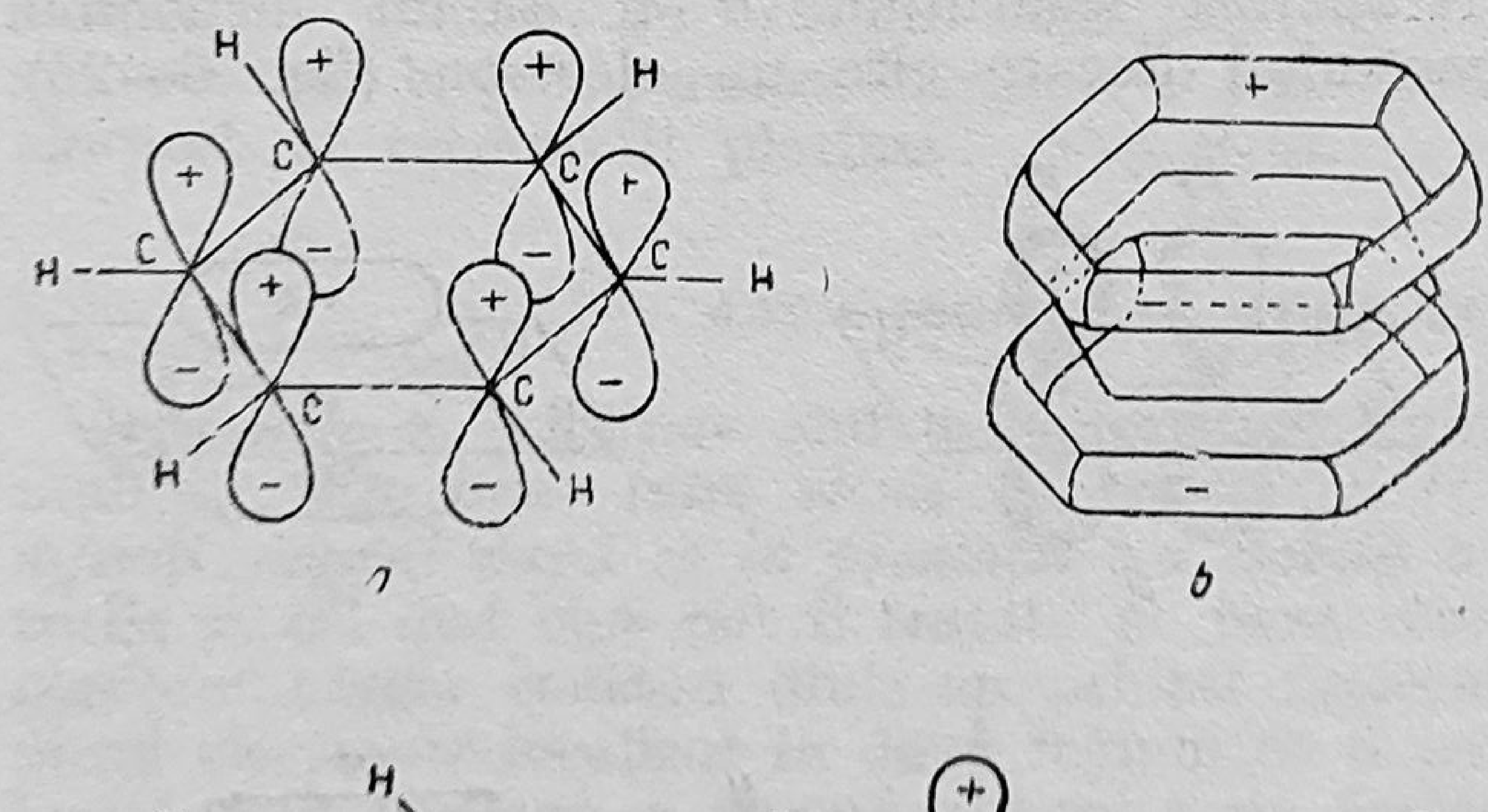


Fig. 6.26 Formarea legăturilor chimice în benzen:
a — distribuţia norilor electronici p_z;
b — legăturile π delocalizate.

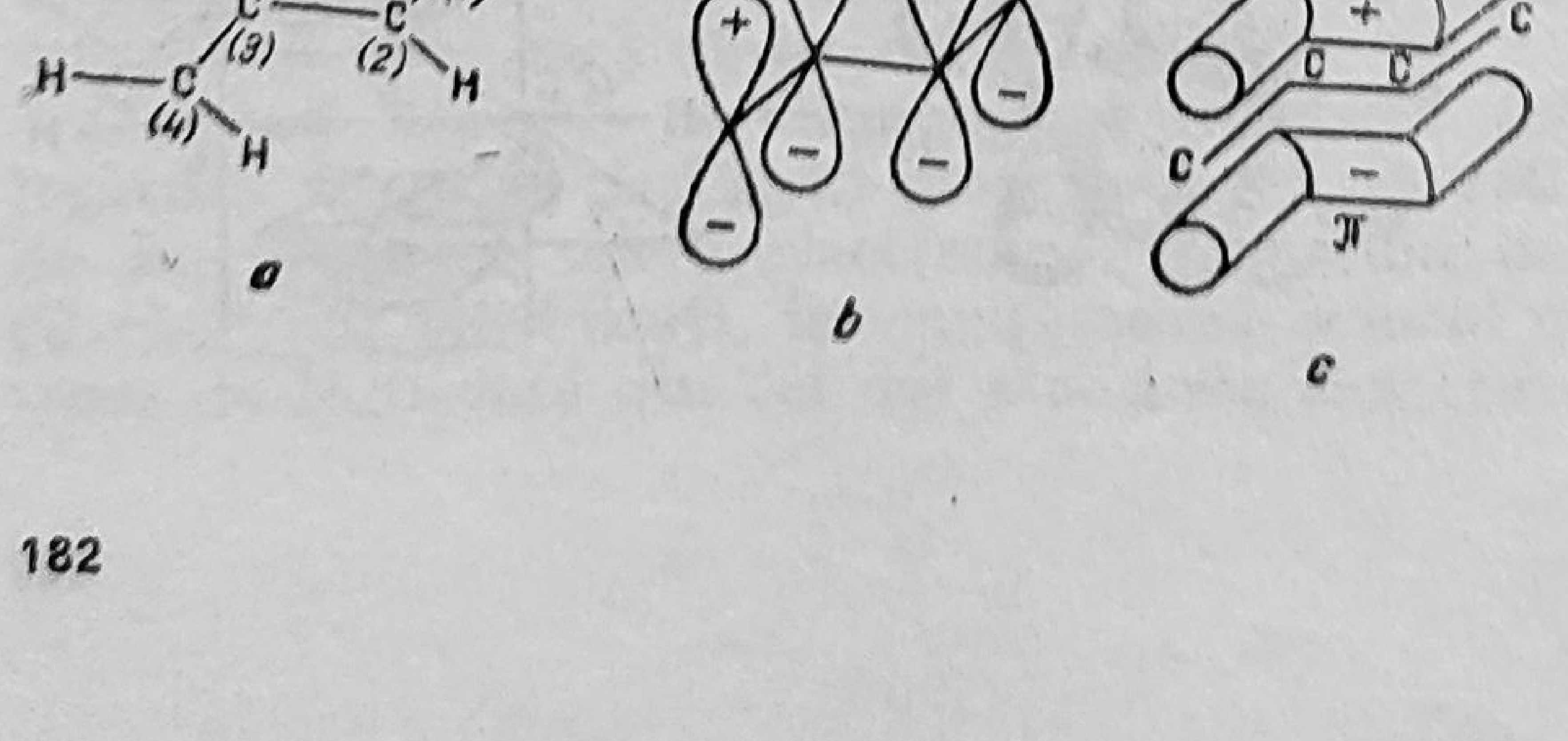


Fig. 6.27 Formarea legăturilor chimice în butadienă ($H_2C{=}HC{-}CH{=}CH_2$):
a — legături σ; *b* — distribuţia norilor electronici p_z; *c* — legăturile π delocalizate.

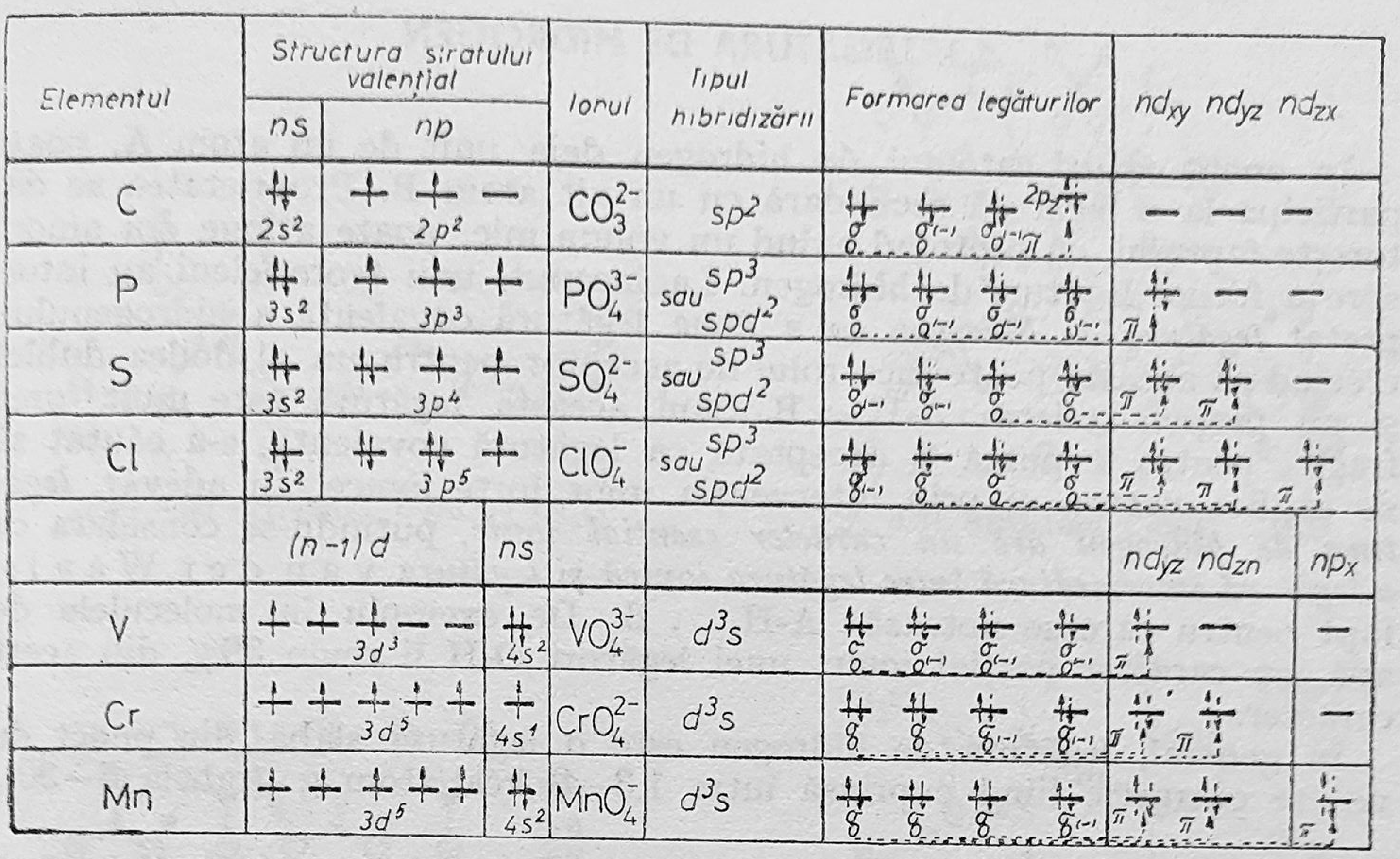

Elementul
Structura stratului valențial
ns
np
Ionul
Tipul hibridizării
Formarea legăturilor
nd_{xy} nd_{yz} nd_{zx}
C
$2s^2$
$2p^2$
CO_3^{2-}
sp^2
P
$3s^2$
$3p^3$
PO_4^{3-}
sau sp^3 spd^2
S
$3s^2$
$3p^4$
SO_4^{2-}
sau sp^3 spd^2
Cl
$3s^2$
$3p^5$
ClO_4^-
sau sp^3 spd^2
$(n-1)d$
ns
nd_{yz} nd_{zx}
np_x
V
$3d^3$
$4s^2$
VO_4^{3-}
d^3s
Cr
$3d^5$
$4s^1$
CrO_4^{2-}
d^3s
Mn
$3d^5$
$4s^2$
MnO_4^-
d^3s
σ
π

Fig. 6.28 Formarea legăturilor π delocalizate în cadrul unor oxianioni.

6.2.2.6. LEGĂTURA π DATIVĂ

Legăturile π-dative constituie un caz particular de *legături între metalele tranziționale cu participarea orbitalilor d* și *liganzi în special molecule organice nesaturate*. Ele se realizează *prin donare de electroni atît de la ligand la metal (legătura dativă directă) cît și de la metal la ligand (legătura retrodativă)*.

Un bun exemplu îl constituie legătura dintre metale și monoxidul de carbon în metalcarbonili, în care CO funcționează ca un ligand π-acceptor (fig. 6—29). Alte considerații asupra legăturii π-dative se vor face în capitolul combinațiilor complexe.

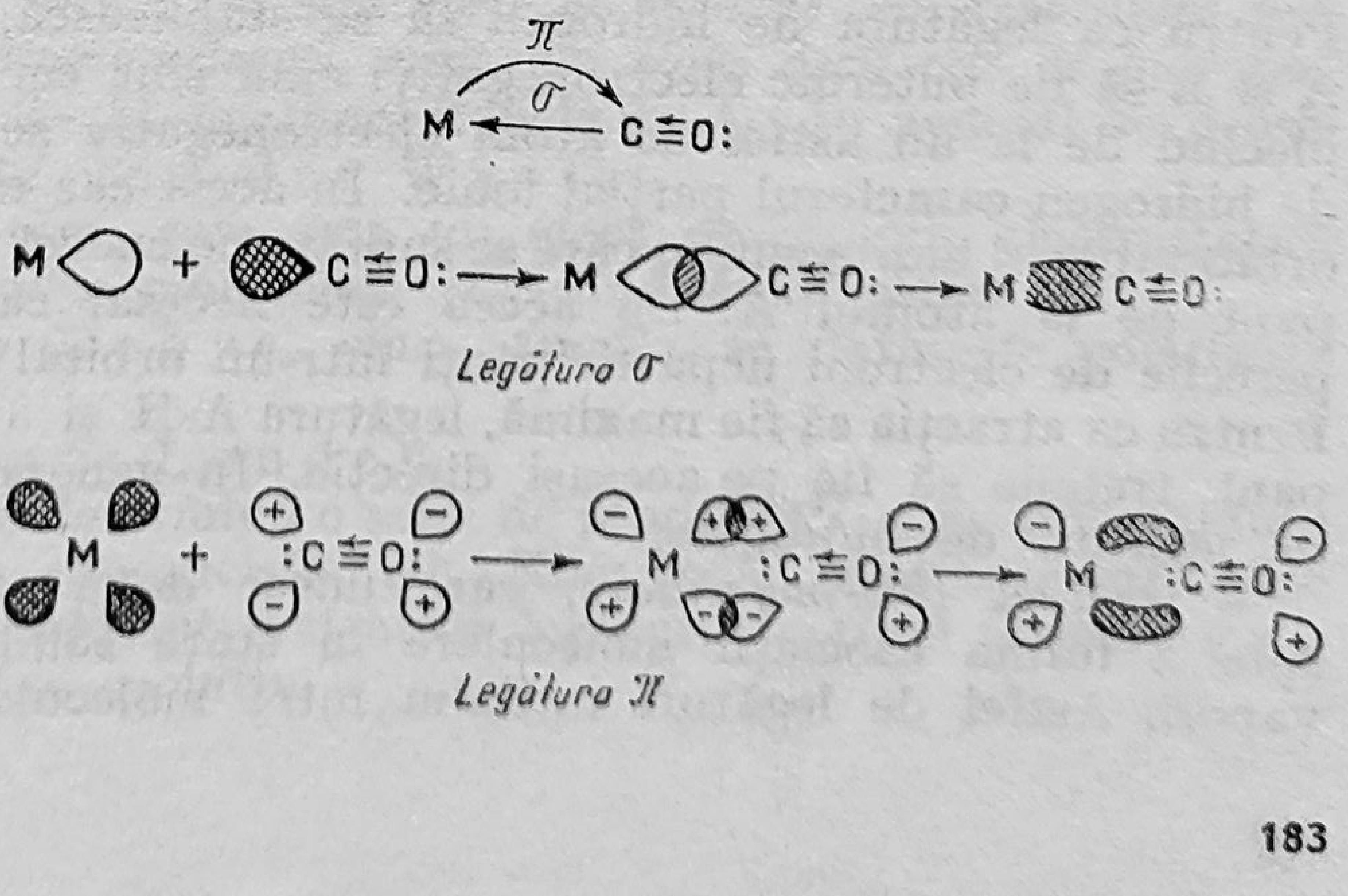

π
σ
M
C≡O:
M
+
C≡O:
M
C≡O:
M
C≡O:
Legătura σ
M
+
:C≡O:
M
:C≡O:
M
:C≡O:
Legătura π

Fig. 6.29 Formarea legăturilor π-dative în metalcarbonili.

6.3. LEGĂTURA DE HIDROGEN

În unele cazuri, atomul de hidrogen deja unit de un atom A, poate participa la o legătură secundară cu un alt atom B. Proprietatea se datoreşte faptului, că protonul avînd un volum mic, poate atinge doi anioni spre a forma legături de hidrogen. La început, unii teoreticieni au interpretat *legătura de hidrogen* ca a doua legătură covalentă a hidrogenului, crezînd că aceasta poate juca rolul de acceptor pentru un al doilea dublet şi au propus scrierea A-H → B. Cum această legătură este mult prea fragilă pentru a putea fi acceptată ca legătură covalentă, s-a căutat să se explice natura ei prin intervenţia unor forţe ionice. În adevăr, *legătura de hidrogen are un caracter esenţial ionic*, putîndu-se considera ca *o legătură intermediară între legătura ionică şi legătura* van der Waals, fapt pentru care se notează: A-H ... B. De exemplu în moleculele de apă, cu caracter parţial ionic, unei legături O-H îi revin 39% din acest caracter.

În general, legătura de hidrogen este o legătură slabă, din punct de vedere energetic fiind cuprinsă între 1,3—8 kcal/atom g. (tabela 6—30).

Tabela 6—3

Comparaţie între valorile energiilor unor legături de hidrogen şi a unor legături covalente

Legături de hidrogen	*Energia,* kcal/atom g.	*Legături covalente*	*Energia,* kcal/atom g.
O—H ... O	3—8	O—H	110,6
O—H ... N	4—7	N—H	93,4
N—H ... O	3—4	F—H	134,6
N—H ... N	1,3—5		
F—H ... F	5—8		

Pentru ca legătura de hidrogen să se stabilească, este necesar ca atomii A şi B să fie puternic electronegativi cum sînt cei de F, O, N, C. Numai plecînd de la un astfel de atom electronegativ se poate asigura legăturii de hidrogen caracterul parţial ionic. În acest caz rămîne parţial disponibil orbitalul $1s$ al hidrogenului care se suprapune cu cel al dubletului neparticipant de la atomul A. De aceea este necesar ca atomul A să posede o pereche de electroni neparticipanţi într-un orbital asimetric cum este sp^3. Pentru ca atracţia să fie maximă, legătura A-H şi axa dubletului neparticipant trebuie să fie pe aceeaşi direcţie. În general, deosebim două grupe de legături de hidrogen:

— *legături intermoleculare*, care unesc două sau mai multe molecule spre a forma asociaţii moleculare în stare solidă, lichidă, uneori şi de vapori. Astfel de legături întîlnim între moleculele de apă în gheaţă şi

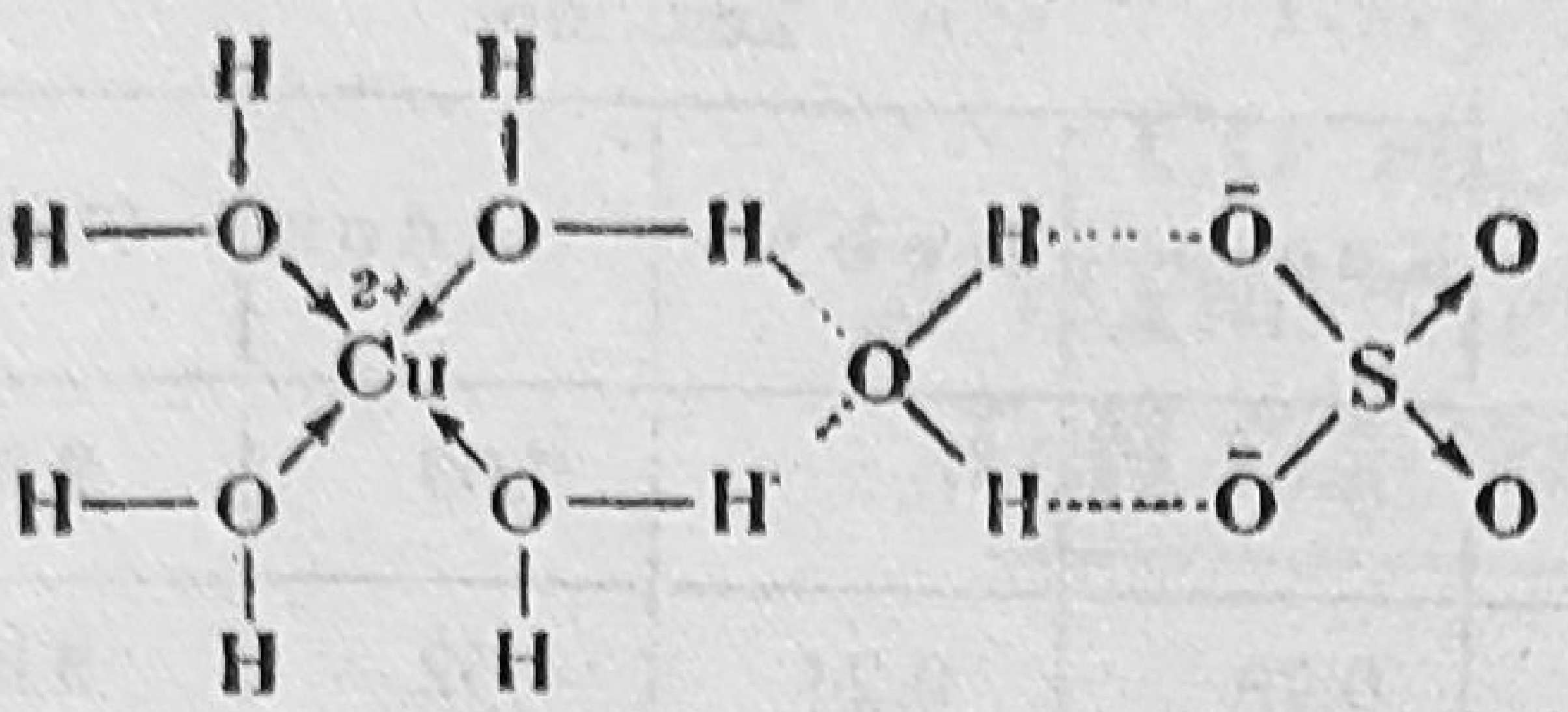


Fig. 6.30 Structura $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

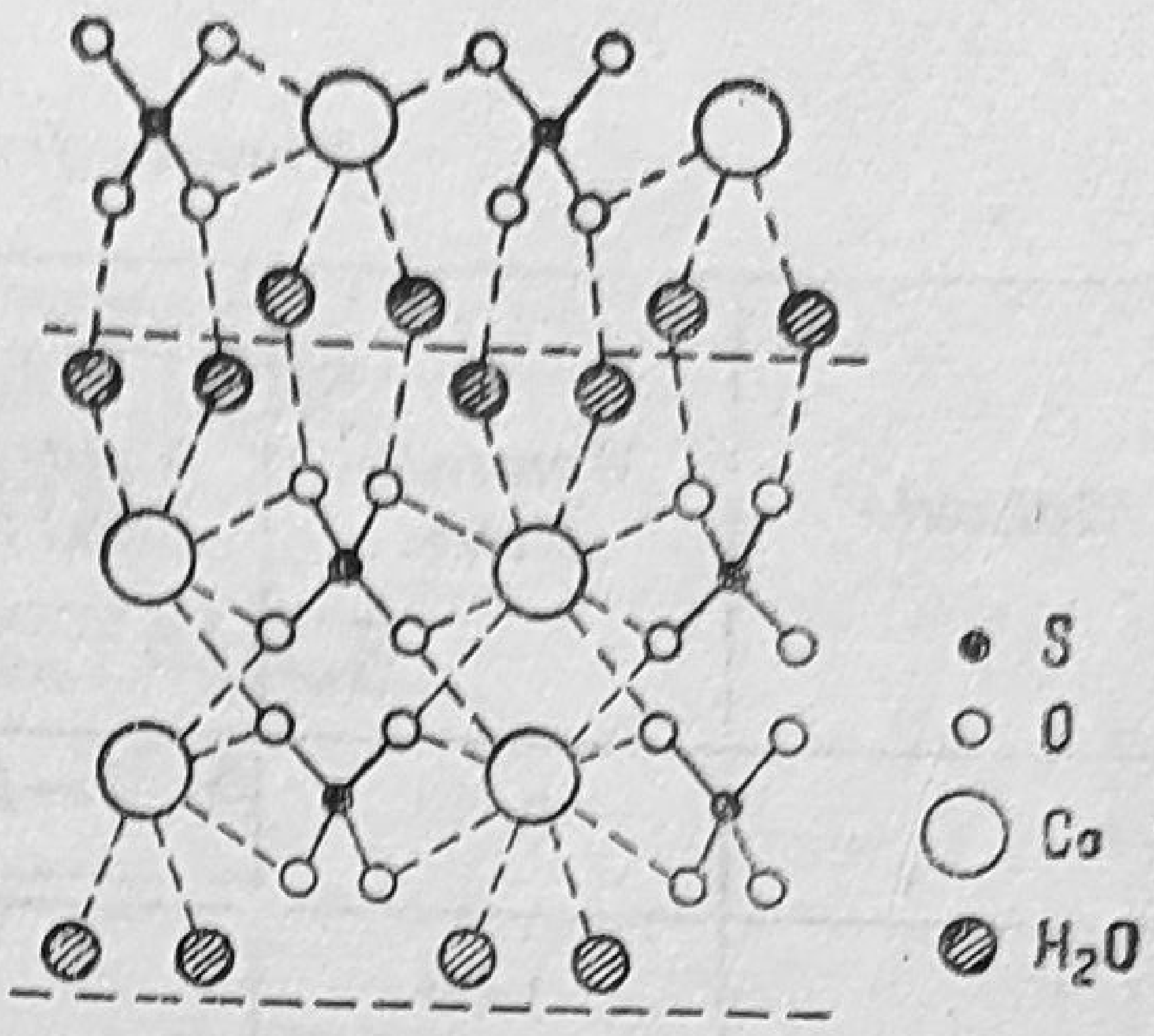


Fig. 6.31 Structura $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

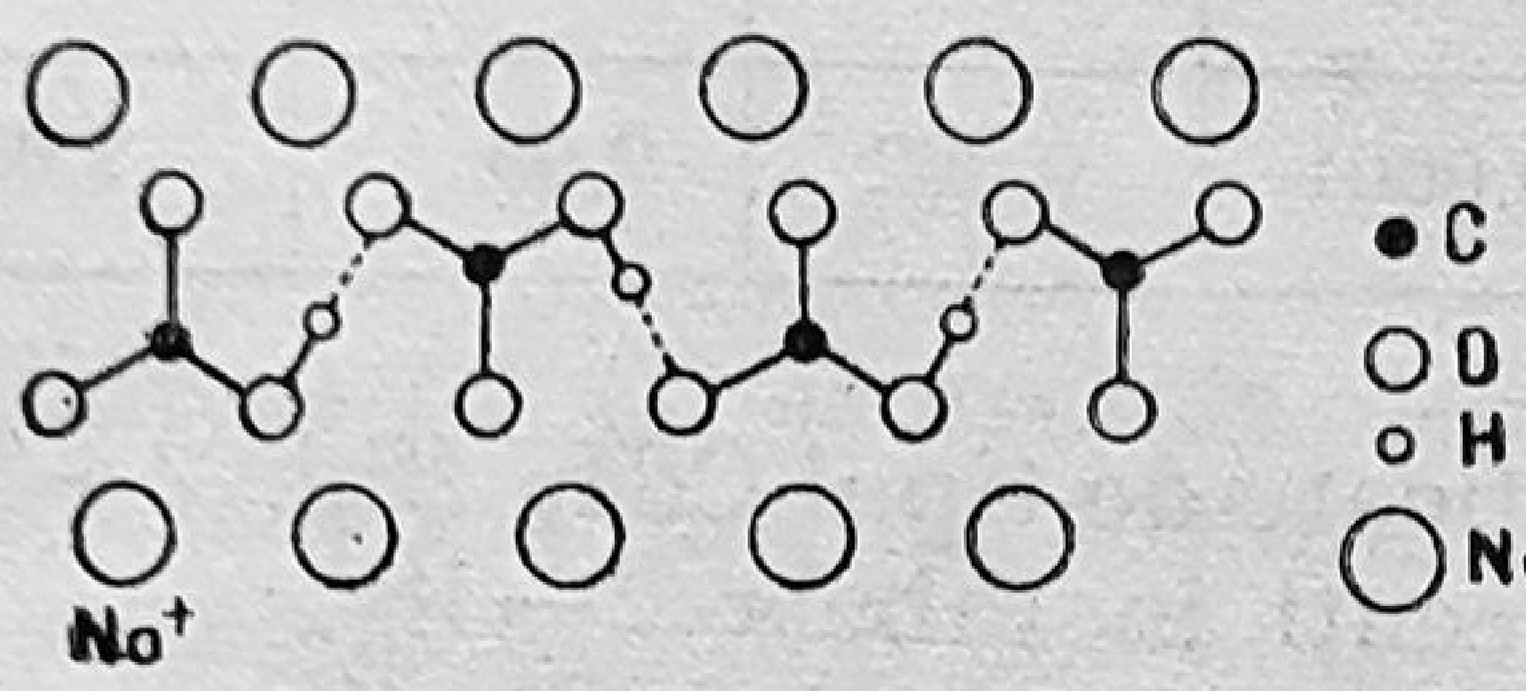


Fig. 6.32 Structura $NaHCO_3$.

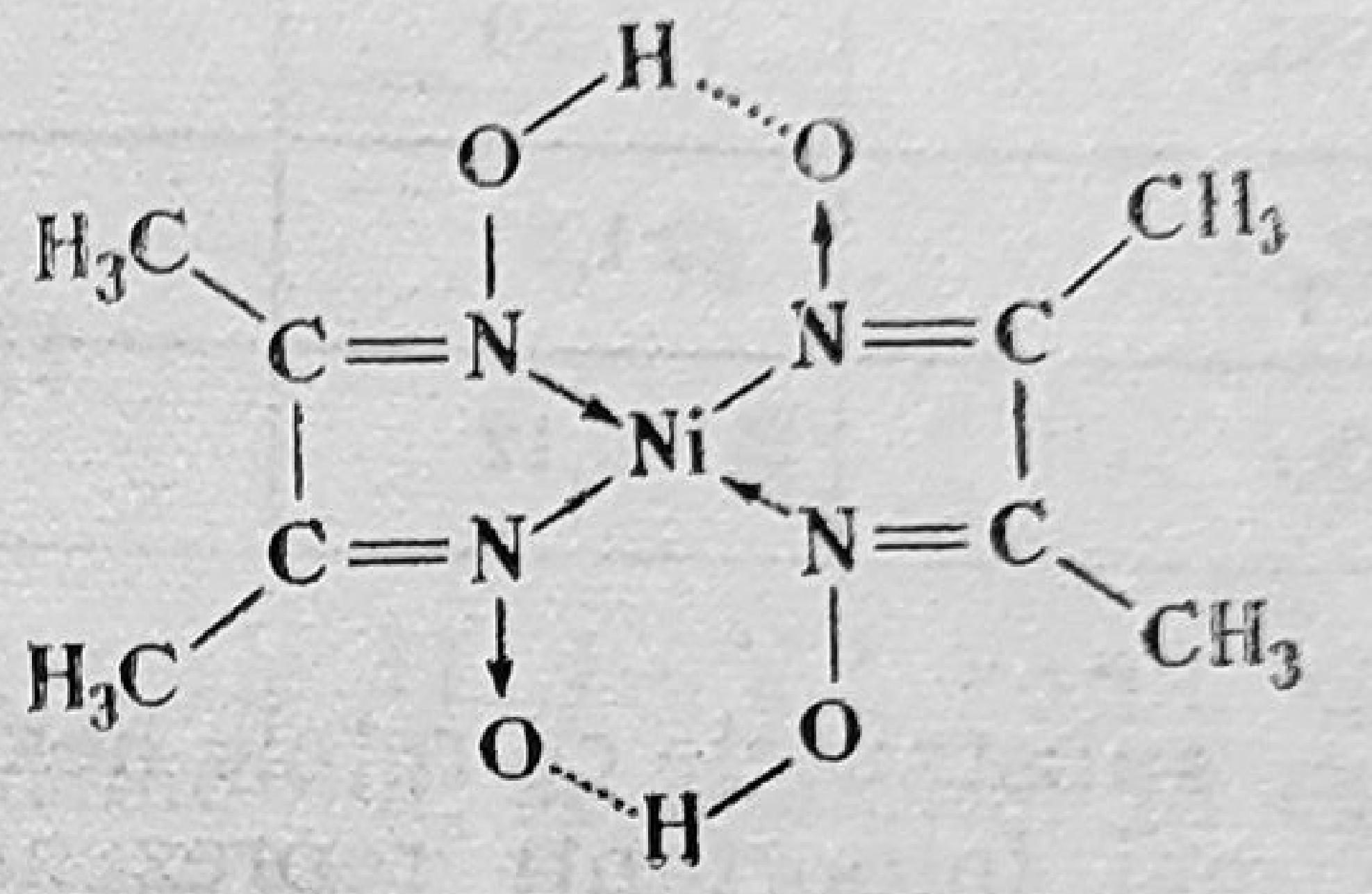


Fig. 6.33 Structura Ni-bis-dimetilglioxima.

la numeroşi compuşi ai metalelor, de exemplu : $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (fig. 6—30), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (fig. 6—31), $NaHCO_3$ (fig. 6—32), precum şi în grupa hidroxizilor cu reţele stratificate : LiOH (fig. 2—32), $LiOH \cdot 2H_2O$ (2—33) $Al(OH)_3$ (fig. 2—34), hidrargilita (fig. 2—35) şi alţii ;

— *legături intramoleculare*, ce se realizează între atomi din cadrul aceleiaşi molecule în scopul obţinerii de cicluri, cum sînt cele ale unor chelaţi, dintre care citām Ni-bis-dimetilglioxima (fig. 6—33).

6.4. **LEGĂTURI PRIN FORŢE** VAN DER WAALS

Legăturile van der Waals, sînt *forţe de atracţie sau respingere prezente între molecule sau atomi nelegaţi, mult mai slabe decît cele de hidrogen,* energia lor fiind de circa 2—11 kcal/mol (tabela 6—4). În general se deosebesc trei tipuri de forţe van der Waals:

— *Prin efect* Keesom, care este un efect de atracţie electrostatică şi orientare ce apare între moleculele posedînd dipol permanent ;

— prin *efect inductiv* Debye, cînd atracţia se datoreşte polarizării moleculelor ;

— prin *efect de dispersie* London

Existenţa acestor forţe determină o serie de proprietăţi cum sînt căldura de evaporare, tensiunea superficială, etc. Numeroase substanţe cristaline cu reţele stratificate posedă între straturi legături de tipul forţelor van der Waals dintre care amintim :

Tabela 6–4

Energia forţelor van der Waals

Molecula	*Momentul electric*	*Polarizabilitatea,* în 10^{-24} cm^3	*Energia* van der Waals, kcal/mol			
			Keesom	Debye	London	*Total*
Ar	0	1,63	0	0	2,03	2,03
HCl	1,03	2,63	0,79	0,24	4,02	5,05
HI	0,38	5,40	0,006	0,027	6,18	6,21
NH_3	1,50	2,21	3,18	0,37	3,52	7,07
H_2O	1,84	1,41	8,69	0,46	2,15	11,30
CO	0,12	1,99	0,0001	0,002	2,09	2,09

— substanţele cu reţele hexagonale stratificate de tipul CdI_2 (fig. 2—30), cei mai importanţi reprezentanţi fiind trecuţi în tabela 2—18;

— substanţe cu reţele romboedrice stratificate de tipul $CdCl_2$ (fig. 2—31) respectiv tabela 2—19;

— substanţele cu reţele hexagonale stratificate de tipul MoS_2 (fig. 8—14) şi altele. De asemenea, prezenţa unor molecule străine în reţelele anumitor substanţe se explică datorită stabilirii de legături van der Waals, cum este cazul în compuşii de inserţie, aducţi şi clatraţi.

7

COMBINAȚIILE METALELOR CU HIDROGENUL ȘI ELEMENTELE NEMETALICE DIN GRUPELE III A–V A

7.1. GENERALITĂȚI

Hidrogenul și elementele nemetalice din grupele III*A*—V*A* borul, carbonul, siliciul, azotul, fosforul, arsenul și antimoniul, se combină la cald cu metalele formînd combinații după cum urmează:

— metalele alcaline și alcalino-pămîntoase cu excepția Be, au tendința de a se alia și trece după solidificare, mai ales în *combinații intermetalice cu caracter ionic* și formule brute corespunzătoare stărilor de oxidare ale elementelor respective cum sînt: Mg_3B_2, Mg_2Si, Ca_2Si, Ca_3N_2, Mg_3P_2, Ca_3As_2, Li_3Sb, etc;

— beriliul și elementele din grupele III*A*—V*A*, formează *combinații intermetalice moleculare covalente, uneori polimerizate:* $(AlH_3)_n$, Ga_2H_6, Ge_3H_8, $(AlN)_n$, etc. în majoritatea cazurilor nestoechiometrice Al_2P, Al_3P, Al_3P_7, SnP_3, PbP_5, etc.;

— metalelor tranziționale din grupele IV*B*—VI*B* cu excepția cromului, le sînt caracteristice *combinațiile interstițiale nestoechiometrice, cu caracter de soluții solide eutectice*, de exemplu: WB, MoB, Ta_2C, MoC, W_2C, Ta_6C_5, $Nb_{4,5}Si$, Ta_5Si_3, $TiN_{0,42}$, V_2N, Mn_4N, $TiH_{1,7}$, $ZrH_{1,9}$, etc.;

— metalele din grupele III*B*, lantanidele, actinidele, cromul și metalele din grupele VIII, I*B* și II*B*, formează un *tip intermediar de combinații între cele interstițiale și cele covalente sau ionice.* Avînd raze atomice mici ($r < 1,3$ Å), ele nu pot include interstițial atomi străini, fără ca rețeaua cristalină să nu sufere deformări.

Pentru a înțelege mai bine posibilitățile de obținere a compușilor intermetalici cu elementele nemetalice în discuție, reamintim structura lor electronică:

${}_1H\,1s^1$

${}_5B\,[He]2s^2p^1$

${}_6C\,[He]2s^2p^2$

${}_{14}Si\,[Ne]3s^2p^2$

${}_7N\,[He]2s^2p^3$

${}_{15}P\,[Ne]3s^2p^3$

${}_{33}As\,[Ar]3d^{10}4s^2p^3$

${}_{51}Sb\,[Kr]4d^{10}5s^2p^3$

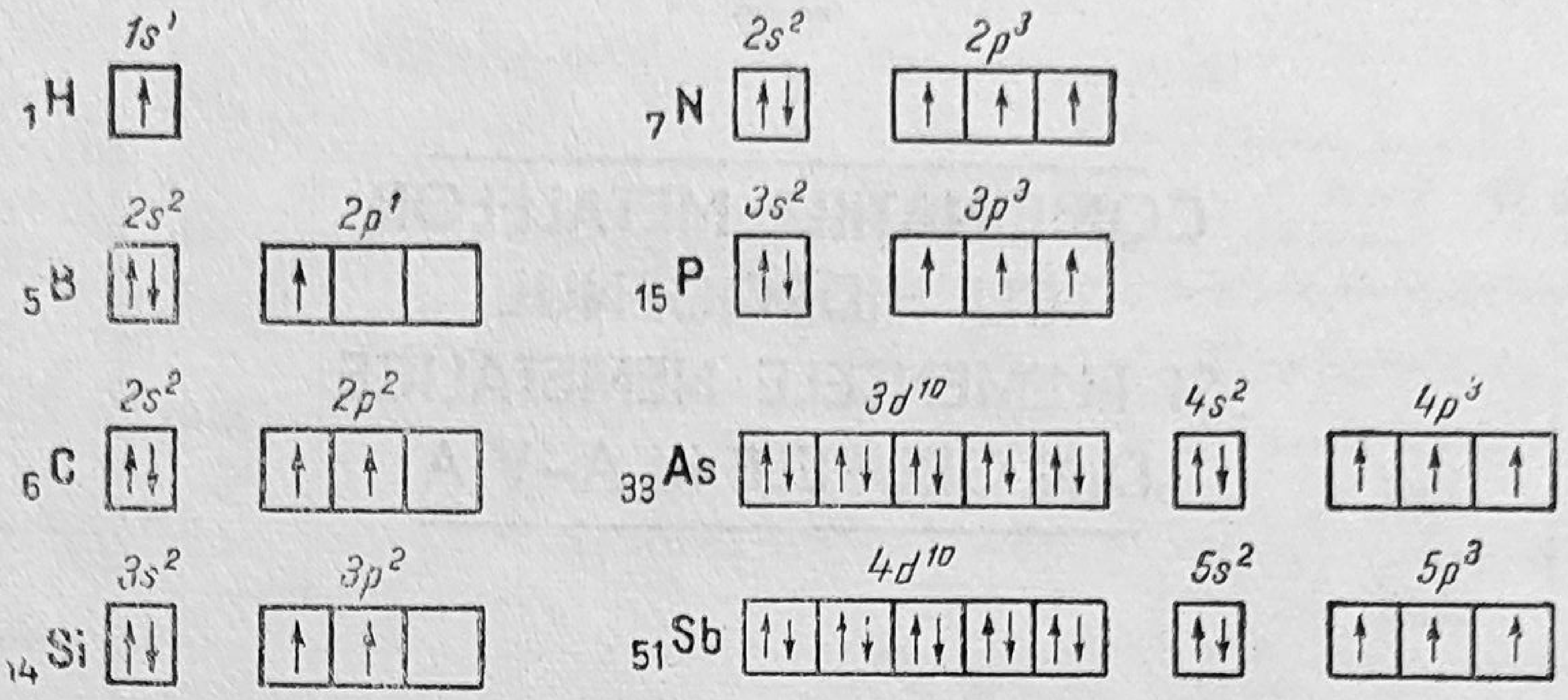


Fig. 7.1 Configurația electronică a stratului valențial al atomilor de H, B, C, Si, N, P, As și Sb.

După cum se vede cu excepția hidrogenului, celelalte elemente amintite au configurația electronică a stratului valențial de tipul ns^2np^{1-3}, cu electronul distictiv în orbitalii p (fig. 7—1). Totodată hidrogenul, borul, carbonul și azotul se deosebesc esențial de celelalte elemente din grupă și prin faptul că neavînd straturi interioare de electroni de tip $(n - 1)p^6$ cum este cazul la siliciu și fosfor, sau de tip $(n - 1)d^{10}$ ca la arsen și stibiu, electronii valențiali nefiind ecranați, vor fi mai strînși legați de nucleele respective. Urmare acestor structuri, elementele nemetalice în cauză tind să dea naștere la compuși covalenți cu caracter predominant covalent. De exemplu la hidrogen, acest lucru se manifestă mai ales în cazul hidrurilor cu metalele din grupele III*A*—V*A*, de tipul compușilor moleculari covalenți cu legături policentrice delocalizate, deficiente în electroni. Numai cu metalele alcaline și alcalino-pămîntoase cu excepția beriliului, formează ioni H^- prin acceptare de electroni de la atomii metalici.

Borul excelînd prin tendința generală de a forma legături covalente în combinațiile sale, realizează în special hibridizări de tip sp^2 sau sp^3 utilizînd cei trei electroni valențiali. La fel carbonul și siliciul prezintă covalențe în combinațiile cu cele mai variate elemente, carbonul fiind singurul element din grupă capabil să formeze legături duble prin orbitalii p și hibridizări de tip sp^2 și sp^3. În cazul siliciului din cauza volumului atomic mare, întrepătrunderea orbitalilor p în favoarea obținerii de legături π duble nu este posibilă. În schimb el hibridizează într-o formă destul de complicată prin participarea orbitalilor d. La elementele din grupa V*A*, tendința de a ceda electroni este mai mare decît la elementele din grupele VI*A* și VII*A*, azotul fiind singurul element din grupă generator de legături duble de tip $\pi(pp)$. Fosforul, arsenul și stibiul, utilizează în combinațiile lor în afara orbitalilor s și p, orbitalii d vacanți ai stratului de valență.

În ceea ce privește existența compușilor interstițiali, ea este legată de volumul atomilor și de caracteristicile rețelelor cristaline ale elementelor componente, lucru deosebit de bine ilustrat în cazul borurilor interstițiale care folosesc rețeaua romboedrică sau tetragonală a borului prin includerea atomilor de metale tranziționale cu volume mici sau invers a atomilor de bor în rețeaua acestor metale. Hidrurile, carburile, siliciurile, azoturile, fosfurile și celelalte combinații similare interstițiale, utilizează mai ales rețeaua metalului de bază în care se includ atomii elementelor nemetalice.

7.2. HIDRURI METALICE

Reacţionînd cu hidrogenul elementele metalice formează compuşi care după caracterul legăturii şi al structurii în general, se pot clasifica în: *hidruri ionice, covalente, interstiţiale, intermediare* între cele interstiţiale şi cele ionice sau covalente şi *hidruri anionice.* În tabela 7—1 se redau principalele hidruri metalice şi structurile cristaline.

Tabela 7—1

Clasificarea hidrurilor metalice după tip şi structură

Tipul	*Exemple*	*Reţeaua cristalină, aspect*
MH	LiH, NaH, KH, RbH, CsH	Cubică (NaCl)
	TiH, ZrH	Cubică (blendă)
	CrH, CuH	Hexagonală (würtzită)
	CoH, PtH, AuH	—
MH_2	CaH_2, SrH_2, BaH_2	Romboedrică ($CdCl_2$)
	BeH_2, SnH_2, ZnH_2, $(CdH_2)_n$, HgH_2	—
	MgH_2, HfH_2, ThH_2	Tetragonală
	TiH_2, ZrH_2, NbH_2, CrH_2, FeH_2, CoH_2, NiH_2	Cubică (fluorită)
	LaH_2, CeH_2, PrH_2, NdH_2, GdH_2, PuH_2, ThH_2	Cubică (fluorită)
MH_3	InH_3, SbH_3, BiH_3	—
	$(AlH_3)_n$, $(LaH_3)_n$, $(InH_3)_n$,	Pulberi amorfe
	LaH_3, UH_3, CrH_3	Cubică
	SbH_3, BiH_3, $(TlH_3)_n$	Gaze incolore
MH_4	GeH_4, SnH_4, PbH_4	Gaze incolore
M_2H	Pd_2H	Cubică (blendă)
M_4H	Zr_4H	Cubică (blendă)

7.2.1. METODE DE PREPARARE

a) Hidrurile metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase şi tranziţionale, se prepară direct din elemente la temperaturi cuprinse între 350—400°C conform reacţiei generale:

$$M + n/2H_2 \xrightleftharpoons{350-400°C} MH_n \qquad (7-1)$$

Hidrura de aur (AuH) se obţine din încălzirea aurului metalic la 1400°C în atmosferă de hidrogen molecular.

b) Hidrurile metalelor alcalino-pămîntoase rezultă şi la încălzirea aliajelor de tip CdM sau HgM, ori a oxizilor corespunzători, în atmosferă de hidrogen molecular:

$$M{-}Hg + H_2 \overset{450\,°C}{\rightleftharpoons} MH_2 + Hg \qquad (7-2)$$

$$MO + 2\,H_2 \overset{780-800\,°C}{\rightleftharpoons} MH_2 + H_2O \qquad (7-3)$$

c) Hidrurile metalelor din grupele IV—V principale, cum sînt GeH_2, SnH_4, SbH_3 şi BiH_3 se obţin din acţiunea HCl asupra combinaţiilor intermetalice corespunzătoare (GaGe, Mg_2Sn, Mg_3Sb_2, Mg_3Bi_2). De exemplu:

$$Mg_2Sn + 4\,HCl = SnH_4 + 2\,MgCl_2 \qquad (7-4)$$

$$Mg_3Bi_2 + 6\,HCl = 2\,BiH_3 + 3\,MgCl_2 \qquad (7-5)$$

d) Hidrurile de Be, Al, Ga, In iau naştere prin reducerea cu LiH sau $Li[AlH_4]$ a clorurilor metalice:

$$BeCl_2 + 2\,LiH = BeH_2 + 2\,LiCl \qquad (7-6)$$

$$AlCl_3 + 3\,LiH = AlH_3 + 3\,LiCl \qquad (7-7)$$

$$3\,Li[AlH_4] + AlCl_3 = 4\,AlH_3 + 3\,LiCl \qquad (7-8)$$

e) Hidrurile metalelor tranziţionale în stare de oxidare (II), în special CoH_2, NiH_2 se prepară prin acţiunea bromurii de fenilmagneziu în atmosferă de hidrogen asupra dihalogenurilor metalice:

$$MX_2 + 2\,C_6H_5MgBr + 2\,H_2 = MH_2 + 2\,C_6H_6 + MgBr_2 + MgX_2 \qquad (7-9)$$

f) Prin disocierea halogenurilor metalelor tranziţionale ($TaCl_5$, $ThCl_4$, etc.) în atmosferă de hidrogen, peste un fir de platină incandescent se formează hidruri interstiţiale: $TaH_{0,76}$, ThH_2, etc.

g) Numeroase hidruri ale metalelor din grupele principale III*A*—VI*A* cum sînt $(AlH_3)_4$, Ga_2H_6, GeH_4, SnH_4, PbH_4, BiH_3, PoH_2 precum şi hidrurile metalelor tranziţionale, se obţin prin electroliza unei soluţii de acid diluat (H_2SO_4 $n/10$) cu electrozi confecţionaţi din metalul a cărei hidrură se sintetizează. Hidrogenul atomic degajat, reacţionează cu catodul rezultînd hidrura metalică corespunzătoare.

h) Hidrurile elementelor din grupele I*B* şi II*B* se sintetizează prin metode indirecte. De exemplu CuH rezultă prin reducerea $CuSO_4$ cu acid hipofosforos (H_3PO_2) la cald, iar ZnH_2, CdH_2 şi HgH_2 prin tratarea iodurilor respective cu $Li[AlH_4]$:

$$2\,CuSO_4 + 3\,H_3PO_2 + 3\,H_2O = 2\,CuH + 2\,H_2SO_4 + 3\,H_3PO_3 \qquad (7-10)$$

$$MI_2 + 2\,Li[AlH_4] = MH_2 + 2\,LiI + (AlH_3)_2 \qquad (7-11)$$

unde M = Zn, Cd, Hg

7.2.2. HIDRURI IONICE

Hidrurile ionice cristalizează în reţele constituite din ioni metalici M^{n+} *şi ioni de hidrogen* H^- ce funcţionează ca anioni. Din această grupă fac parte hidrurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase cu excepţia beriliului (tabela 7—2).

Tabela 7–2

Hidruri ionice

Compusul	*Forma cristalină*	*Culoarea*	*Densitatea* g/cm³	*Caracteristici*
LiH	Cubică (NaCl)	Incoloră	0,78	*p.t.* = 689 °C
NaH	Cubică (NaCl)	Incoloră	1,39	Se descompune la 400°
KH	Cubică (NaCl)	Incoloră	1,43	Se descompune la cald
RbH	Cubică (NaCl)	Incoloră	2,6	Se descompune la 300°
CsH	Cubică (NaCl)	Incoloră	3,41	Se descompune la cald
MgH_2	Rombică stratificată	Albă	1,41	Se descompune peste 200 °C
CaH_2	Rombică stratificată	Albă-cenușie	1,7	*p.t.* = 816 °C
SrH_2	Rombică stratificată	Albă	3,27	*p.t.* = 650 °C
BaH_2	Rombică stratificată	Albă-cenușie	4,25	Se descompune la 675°

Hidrurile metalelor alcaline sînt substanțe incolore cu rețele cubice de tipul NaCl (fig. 2–16), iar cele alcalino-pămîntoase, substanțe cristaline albe sau alb-cenușii (CaH_2, BaH_2) cu structură rombică stratificată. În grupe și perioade stabilitatea lor scade pe măsură ce crește numărul atomic, asemănător cu modul de variație al căldurilor de formare. Prin încălzire puternică la 450 °C se descompun în metal și hidrogen, hidrura de litiu fiind cea mai stabilă hidrură ionică, avînd proprietatea ca prin încălzire la 680 °C să se topească fără descompunere:

$$MH_n \overset{450\,^\circ C}{\rightleftarrows} M + n/2\ H_2 \qquad (7-12)$$

Încălzite în atmosferă de fluor și clor, hidrurile de Na, K, Rb și Cs se aprind spontan. În topitură, hidrurile ionice disociază în ioni de M^{n+} și H^-, iar în procesul de electroliză metalul se descarcă la catod, hidrogenul degajîndu-se la anod:

$$MH_n \rightleftharpoons M^{n+} + nH^- \qquad (7-13)$$

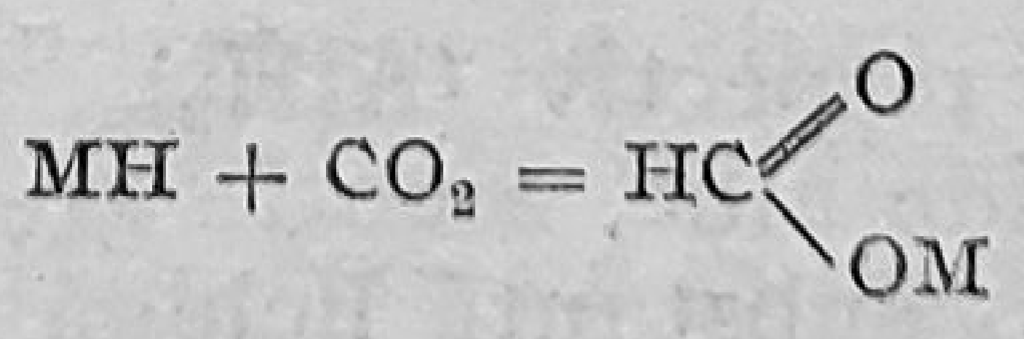
Toate hidrurile alcaline reacționează cu apa, amoniacul și acetilena, punînd în libertate hidrogen:

$$MH + H_2O = MOH + H_2 \qquad (7-14)$$

$$MH + NH_3 = MNH_2 + H_2 \qquad (7-15)$$

$$2\ MH + C_2H_2 = M_2C_2 + 2\ H_2 \qquad (7-16)$$

În reacția cu dioxidul de carbon rezultă formiați:



$$MH + CO_2 = HC\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OM\end{matrix} \qquad (7-17)$$

Hidrurile metalelor alcalino-pămîntoase, de asemenea, reacționează cu apa, și amoniacul cu degajare de hidrogen:

$$MH_2 + 2\ H_2O = M(OH)_2 + 2\ H_2 \qquad (7-18)$$

$$MH_2 + 2\ NH_3 = M(NH_2)_2 + 2\ H_2 \qquad (7-19)$$

Proprietatea de bază a hidrurilor ionice rămîne acţiunea puternic reducătoare, fiind apte să transforme sulfaţii în sulfuri, H_2SO_4 în H_2S, H_2CO_3 în HCOOH, H_2SO_3 în acid tionos ($H_2S_2O_4$), de exemplu:

$$2\ H_2SO_3 + 2\ NaH = Na_2S_2O_4 + 2\ H_2O + H_2 \qquad (7-20)$$

Hidrurile ionice se utilizează ca agenţi de condensare, polimerizare şi reducători în chimia organică (NaH), catalizatori şi reducători în industria chimică (LiH, BaH_2), reducători (CaH_2, SrH_2) la prepararea unor metale, mai ales la reducerea oxizilor greu fuzibili (CeO_2, TiO_2, ZrO_2, V_2O_3, Nb_2O_3), la desulfurarea fierului şi oţelului şi la dezoxidarea cromului (CaH_2), etc.

7.2.3. HIDRURI COVALENTE

Metalele din grupele III*A*—VI*A*, formează cu hidrogenul, întocmai ca şi elementele nemetalice din aceste grupe, *compuşi moleculari covalenţi de tipul* MH_3, *respectiv* MH_{8-n} unde $n = 4, 5, 6$ şi se referă la numărul grupei (tabela 7—3). Aluminiului şi analogilor săi le sînt proprii polimerii de structură generală $(MH_3)_n$. În această categorie se includ totodată hidrurile de beriliu şi parţial cele de magneziu evidenţiate printr-un anumit caracter covalent şi structură polimeră asemănătoare cu a diboranului B_2H_6 (polimeri în lanţ cu legături tricentrice).

Tabela 7—3

Hidruri metalice covalente

Compusul	*Aspect*	*Culoarea*	*Caracteristici*
$(AlH_3)_4$	Amorf	Albă	Stabil pînă la 100°C
$(AlH_3)_n$	Amorf	Albă-incoloră	Stabil sub 100°C
Ga_2H_6	Lichid	Incoloră	Volatil, se solidifică la —21°C
$(GaH_3)_n$	Amorf	Albă	
InH_3	Solid	Albă	Se descompune peste 80°C
$(InH_3)_n$	Amorf	Albă	Se descompune peste 80°C
$(TlH_3)_n$	Gaz	Incolor	Toxic, se lichefiază la —166°C
Ge_2H_6	Lichid	Incolor	Se solidifică la —109°C
SnH_4	Gaz	Incolor	Foarte toxic, se lichefiază la —150°C
PbH_4	Gaz	Incolor	Se lichefiază la —13°C
SbH_3	Gaz	Incolor	Toxic, se licheafiază la —88°C
BiH_3	Gaz	Incolor	Foarte nestabil, se descompune la 22°C
PoH_2	Gaz	Incolor	Volatil, instabil

Polimerii de tipul $(MH_3)_n$ respectiv $(AlH_3)_n$, $(GaH_3)_n$, $(InH_3)_n$, şi $(TlH_3)_n$ se prezintă ca substanţe solide albe, amorfe greu solubile în apă şi nevolatile, spre deosebire de Ga_2H_6 substanţă lichidă şi volatilă.

Hidrurile din seria MH_{8-n} şi anume: GeH_4, SnH_4, PbH_4, SbH_3, BiH_3, PoH_2 se deosebesc de cele anterioare şi prin faptul că în condiţii normale se află în stare de gaze incolore, uşor volatile, lichefiabile la temperaturi cuprinse între —88°C (GeH_4) şi —13°C (PbH_4). Toate hidrurile covalente se descompun termic în elemente între 150—220°C, cu excepţia PbH_4,

BiH_3 și PoH_2 apte să disocieze la temperatura obișnuită. Efectuînd descompunerea termică a GeH_4, SnH_4 și BiH_3 în tuburi de sticlă, pe pereții acestora se depun pelicule fine metalice, sub forma unor oglinzi, de exemplu:

$$GeH_4 \xrightleftharpoons{280\,^{\circ}C} Ge + 2\,H_2 \qquad (7-21)$$

GeH_4 și SnH_4 gazoși sînt foarte toxici, iar GeH_4 și SbH_3 au miros caracteristic, puternic și neplăcut. Din punct de vedere chimic, ele se comportă ca reducători fiind utilizate în acest scop. De exemplu, SnH_4 reduce $AgNO_3$, $AuCl_3$, $HgCl_2$ și alți compuși chimici. În contact cu apa, amoniacul și H_2S, se descompun cu degajare de hidrogen. De asemenea se descompun și sub acțiunea hidroxizilor alcalini.

7.2.4. HIDRURI INTERSTIȚIALE

Metalele tranziționale din grupele IV*B*—VIII în stare fin divizată, absorb hidrogenul la cald între 300—400 °C rezultînd *hidruri interstițiale de compoziție nestoechiometrică ce pot fi considerate ca soluții solide de hidrogen în metal*, de exemplu: $TiH_{1,7}$, $ZrH_{1,9}$, $VH_{0,6}$, $PdH_{0,6}$, etc. Metalele platinice absorb hidrogenul în vid chiar la temperatura ordinară. Prin aceasta, rețeaua lor nu se modifică, dar se dilată puțin, rezultînd un adevărat aliaj în care hidrogenul este atomic și ocupă interstițiile sau nivelele vacante din benzile de energie. Hidrurile interstițiale sînt substanțe solide, cristaline cu aspect metalic, colorate în alb-argintiu pînă la cenușiu-negru, iar rețelele lor conțin legături de tip van der Waals, sau legături de hidrogen. Prin încălzire se descompun în elementele componente, cu atît mai ușor cu cît grupa din care face parte metalul este mai mare. Densitățile lor au valori mai mici decît ale metalului pur, se sfărîmă cu ușurință, iar conductibilitatea este apropiată de a metalului de bază. În aer se oxidează lent, iar sub acțiunea apei se descompun cu degajare de hidrogen:

$$MH_n + nH_2O \rightleftharpoons M(OH)_n + nH_2 \qquad (7-22)$$

7.2.5. HIDRURI INTERMEDIARE ÎNTRE CELE INTERSTIȚIALE ȘI CELE IONICE SAU COVALENTE

După comportarea lor, unele hidruri ale elementelor tranziționale, în special ale celor din subgrupele III*B*, I*B*, II*B* și cele ale lantanidelor și actinidelor, se încadrează între hidrurile interstițiale și cele covalente sau ionice.

Dintre acestea ZrH, TiH, Pd_2H, Zr_4H au structură de tip blendă (fig. 2—20) iar CeH_2, PrH_2, GdH_2 LaH_2, NdH_2, ThH_2, PuH_2, ZrH_2, HfH_2, NbH_2 cristalizează în rețele de tipul fluoritei (fig. 2—17). LaH_3, CrH_3 și UH_3 sînt cubice, CrH și CuH au rețele de tip würtzită (fig. 2—21) iar hidrura de cadmiu $(CdH_2)_n$ este un compus solid polimerizat.

Lantanidele și elementele din grupa III*B* absorb hidrogenul în vid chiar la temperatura obișnuită, trecînd în hidruri de compoziție nestoechiometrică: $LaH_{2,8}$, $CeH_{2,8}$, $PrH_{2,7}$, etc. Compușii de cadmiu $(CdH_2)_n$ și de mercur HgH_2 se remarcă prin stabilitate foarte mică, descompunîndu-se în elemente, primul la —22 °C, iar cel din urmă la —90 °C.

7.2.6. HIDRURI ANIONICE SAU COMPLEXE

Hidrurile elementelor din grupa III*A*, reacţionează cu hidrurile altor elemente, în special cu cele derivînd de la elementele alcaline sau alcalino-pămîntoase, trecînd în *hidruri anionice* de formă generală: $M^{n+}[M^{III}H_4]_n$; $M^{n+} = Li^+$, Na^+, Mg^{2+}, Mn^{2+}, U^{4+}, $M^{III} = B$, Al, Ga, In, cu reţele tetragonale de tip zircon (fig. 7—2 *a*), uneori distorsionate, avînd ca poliedru de coordinare dodecaedrul trigonal (fig. 7—2*b*). De exemplu: $Li[BH_4]$, $Li[AlH_4]$, $Na[AlH_4]$, $Be[AlH_4]_2$, $Li[GaH_4]$.

Hidrurile anionice se prepară pe două căi mai importante:

— prin acţiunea hidrurilor alcaline asupra halogenurilor sau alcoolaţilor elementelor din grupa III*A*:

$$M^{III}X_3 + 4\,M^IH = M^I[M^{III}H_4] + 3\,M^IX \qquad (7-23)$$

$$M^{III}(OCH_3)_3 + 4\,M^IH = M^I[M^{III}H_4] + 3\,M^IOCH_3 \qquad (7-24)$$

— prin reacţii de dublu schimb între hidrurile elementelor alcalino-pămîntoase şi hidruri anionice de litiu:

$$MH_2 + 2\,Li[M^{III}H_4] = M[M^{III}H_4]_2 + 2\,LiH \qquad (7-25)$$

Hidrurile anionice sînt substanţe solide, incolore, fără a poseda în mod necesar o structură ionică. Uşor solubile în dizolvanţi organici, soluţiile rezultate au caracter puternic reducător, fapt ce le conferă utilizări importante în chimia organică, putînd reduce aldehidele, cetonele, esterii, alcoolii, acizii carboxilici etc.

Sub acţiunea apei, amoniacului lichid sau a căldurii la 150°C se descompun degajînd hidrogen:

$$Li[AlH_4] + 4\,H_2O = Al(OH)_3 + LiOH + 4\,H_2 \qquad (7-26)$$

$$Li[AlH_4] + 4\,NH_3 = LiAl(NH_2)_4 + 4\,H_2 \qquad (7-27)$$

$$Li[AlH_4] \xrightarrow{150\,°C} Al + LiH + 3/2\,H_2 \qquad (7-28)$$

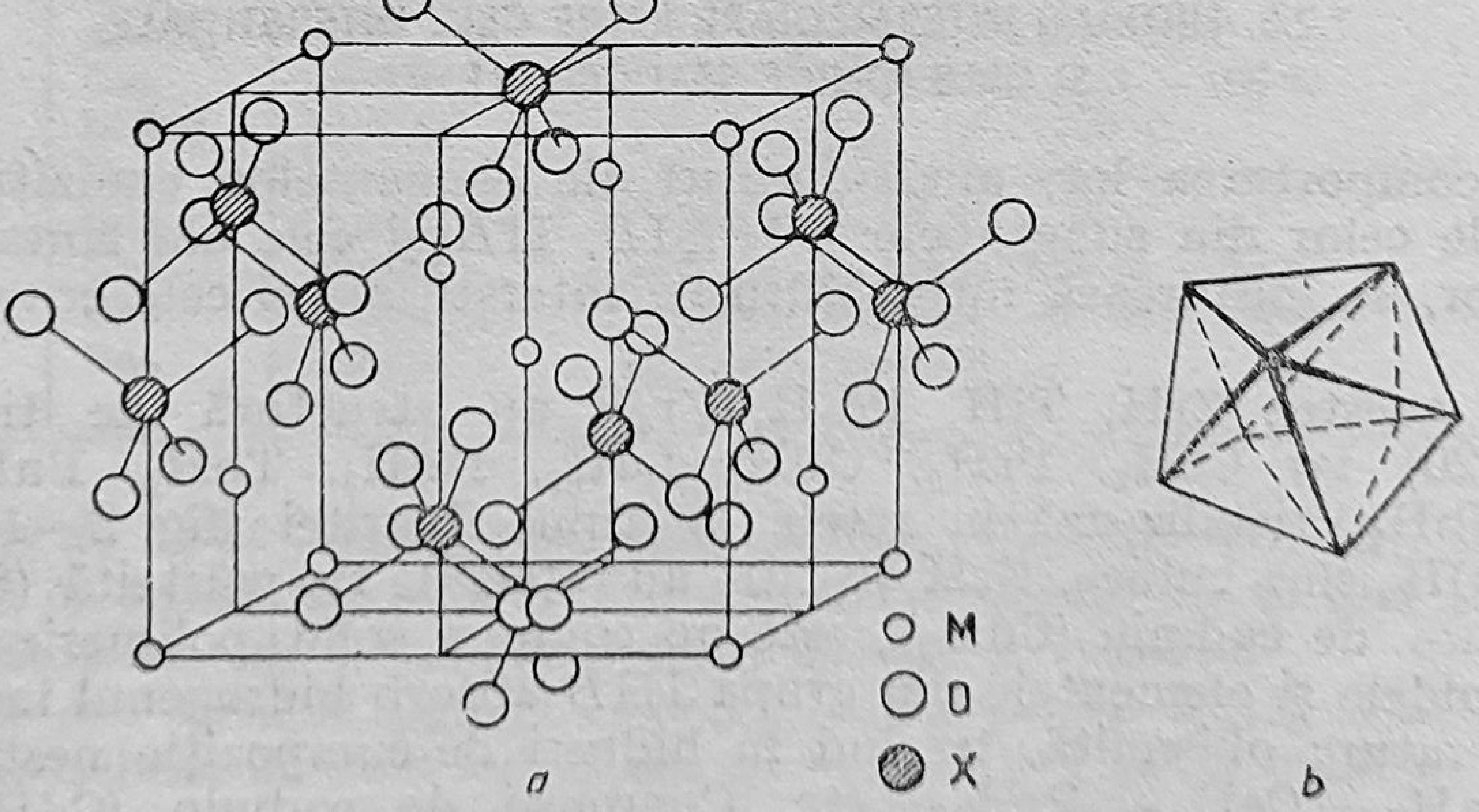


Fig. 7.2 Structura hidrurilor anionice:
a — reţea de tip zircon ($ZrSiO_4$); *b* — dodecaedru trigonal.

Hidrogenii din radicalul $[MH_4]^-$ pot fi substituiţi cu radicali derivînd de la RNH_2, PH_3, AsH_3, Py, etc., obţinîndu-se compuşi cum sînt: $Li[Al(NHR)_4]$; $Li[Al(AsH_2)_4]$; $Li[AlPy_4]$, etc. Hidrurile anionice se utilizează la sinteza boranilor, silanilor, germanilor şi altor hidruri metalice:

$$Li[AlH_4] + SiCl_4 = SiH_4 + AlCl_3 + LiCl \qquad (7-29)$$

$$Li[AlH_4] + CuI = CuH + AlH_3 + LiI \qquad (7-30)$$

În mod asemănător se obţin CdH_2, FeH_2 şi FeH_3 compuşi foarte nestabili.

7.3. BORURI METALICE

Borul avînd electronegativitatea 2,01 oferă posibilităţi ca aproape fiecare metal să fie apt a se combina cu el şi a forma cel puţin o borură. Reprezentanţii cei mai semnificativi ai borurilor (tabela 7—4), au caracter de *combinaţii intermetalice* sau *interstiţiale* în care predomină factorii de împachetare compactă:

— *combinaţiile intermetalice* cele mai importante sînt combinaţii de tip MB_4, MB_6, MB_{12}, ...

— *combinaţiile interstiţiale*, de regulă sînt *soluţii solide* nestoechiometrice de tip M_4B, M_3B, M_3B_2, MB, $M_{11}B_8$, M_3B_4, MB_2 şi altele, rezultate din includerea atomilor metalici în reţeaua romboedrică sau tetragonală a borului, ori a atomilor de bor în reţeaua metalului de bază (ZrB, HfB, TaB, etc.)

7.3.1. METODE DE PREPARARE

a) Combinarea directă a elementelor la temperaturi înalte de circa 2000°C (cuptoare electrice), în vid sau în atmosferă de gaz inert conform reacţiei generale:

$$aM + bB \rightleftharpoons M_aB_b \qquad (7-31)$$

Pe această cale se prepară majoritatea borurilor metalice (MB, M_2B, M_3B_2, MB_6, MB_2, M_2B_5).

b) Încălzirea pulberilor metalice ori a oxizilor în amestec cu B_4C şi B_2O_3 sau cu carbon la 2000°C în atmosferă de hidrogen:

$$7Mo + 3B_4C + B_2O_3 = 7MoB_2 + 3CO \qquad (7-32)$$

$$2\,TiO_2 + B_4C + 3\,C = 2\,TiB_2 + 4\,CO \qquad (7-33)$$

c) Reducerea aluminotermică ori borotermică a oxizilor metalici

$$4\,WO_3 + B_2O_3 + 10\,Al = 2\,W_2B + 5\,Al_2O_3 \qquad (7-34)$$

$$6\,MnO_2 + 11\,B = 3\,Mn_2B + 4\,B_2O_3 \qquad (7-35)$$

Tabela 7–4

Clasificarea borurilor metalice după structură

Tipuri de grupuri de atomi de B	*Tipul borurii*	*Exemple de boruri*	*Rețeaua cristalină (tipul)*
		1. *Boruri cu rețele interstițiale*	
Atomi de B izolați	M_4B	Mn_4B	
	M_3B	Ta_3B, Re_3B, Co_3B, Ni_3B, Pt_3B	Cementită (Fe_3C) (ortorombică)
	M_2B	Be_2B	Cubică
		Ta_2B, W_2B, Cr_2B, Mn_2B, Fe_2B, Co_2B, Ni_2B, Mo_2B	Tetragonală
Perechi de atomi de B	M_3B_2	V_3B_2, Cr_3B_2, Mo_3B_2, Cu_3B_2	
Lanțuri izolate de atomi de B	MB	TiB, ZrB, HfB, TaB	Cubică
		α-MoB, WB	Tetragonală
		MnB, FeB, CoB, NiB, CrB	Rombică
Lanțuri ramificate de atomi de B	$M_{11}B_8$	$Ru_{11}B_8$	
Lanțuri duble de atomi de B	M_3B_4	Zr_3B_4, Ta_3B_4, Cr_3B_4, Mn_3B_4	
Rețele hexagonale stratificate complementare rețelelor metalice	MB_2	TiB_2, YB_2, ReB_2, MgB_2, AlB_2, ZrB_2, VB_2, NbB_2, TaB_2 MoB_2, WB_2, UB_2	Hexagonală (atomii metalici își conservă forma hexagonal compactă a metalului original)
		2. *Boruri intermediare*	
Structuri în trei dimensiuni	MB_4	LiB_4, InB_4, CeB_4, WB_4, MnB_4 ThB_4, UB_4	Tetragonală
	MB_6	NaB_6, KB_6, BeB_6, CaB_6, SrB_6 BaB_6, ScB_6, YB_6, InB_6, CeB_6, ThB_6	Cubică (CsCl)
	MB_{12}	BeB_{12}, AlB_{12}, YB_{12}, LaB_{12}, LnB_{12} ZrB_{12}, UB_{12}	Cubică (NaCl)

d) Disocierea halogenurilor metalice peste o sîrmă de wolfram încălzită la 2300°C în atmosferă de BBr_3 și hidrogen:

$$HfCl_4 + 2\,BBr_3 + 5\,H_2 = HfB_2 + 4\,HCl + 6\,HBr \qquad (7-36)$$

e) Electroliza topiturilor formate dintr-un oxid metalic (Y_2O_3, Cr_2O_3, V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5, WO_3) în amestec cu $Na_2B_4O_7$, NaF și CaF_2 la 960–1000°C cînd rezultă boruri de tipul MB_6, MB_2, M_2B sau MB.

7.3.2. CLASIFICAREA ȘI STRUCTURA BORURILOR METALICE

Unitatea de bază a tuturor formelor de bor cristalin precum şi a compuşilor bogaţi în bor, este *icosaedrul regulat* constituit din 12 atomi de bor (fig. 7—3 *a*). Aceasta se datoreşte faptului că atomii de bor manifestă întotdeauna o puternică tendinţă de a se grupa în ansambluri structurale sau în alte forme analoage, care se comportă ca nişte veritabili atomi de bor voluminoşi izolaţi (clusteri). Ei formează astfel structuri rigide de icosaedre puternic legate între ele şi dispuse în reţele tridimensionale, lăsînd spaţii interstiţiale în care atomii străini pot fi incluşi cu uşurinţă. Totodată, reamintim faptul că borul cristalin prezintă trei forme polimorfe:

— *borul α-romboedric* rezultat la 1100 °C, constituit din icosaedrii de B_{12} ordonaţi într-un mod simplu după modelul reţelei cubice uşor deformate (fig. 7—3*b*);

— *borul β-romboedric* ce se obţine la temperaturi în jur de 1500 °C, a cărui celulă elementară extrem de complexă conţine 108 atomi de bor grupaţi în 9 icosaedre;

— *borul pătratic*, dispunînd de doi atomi de bor izolaţi pentru fiecare ansamblu de patru icosaedre de B_{12}, alcătuind o celulă de 50 de atomi (fig. 7—4).

După structură, borurile metalice se pot clasifica după cum urmează:

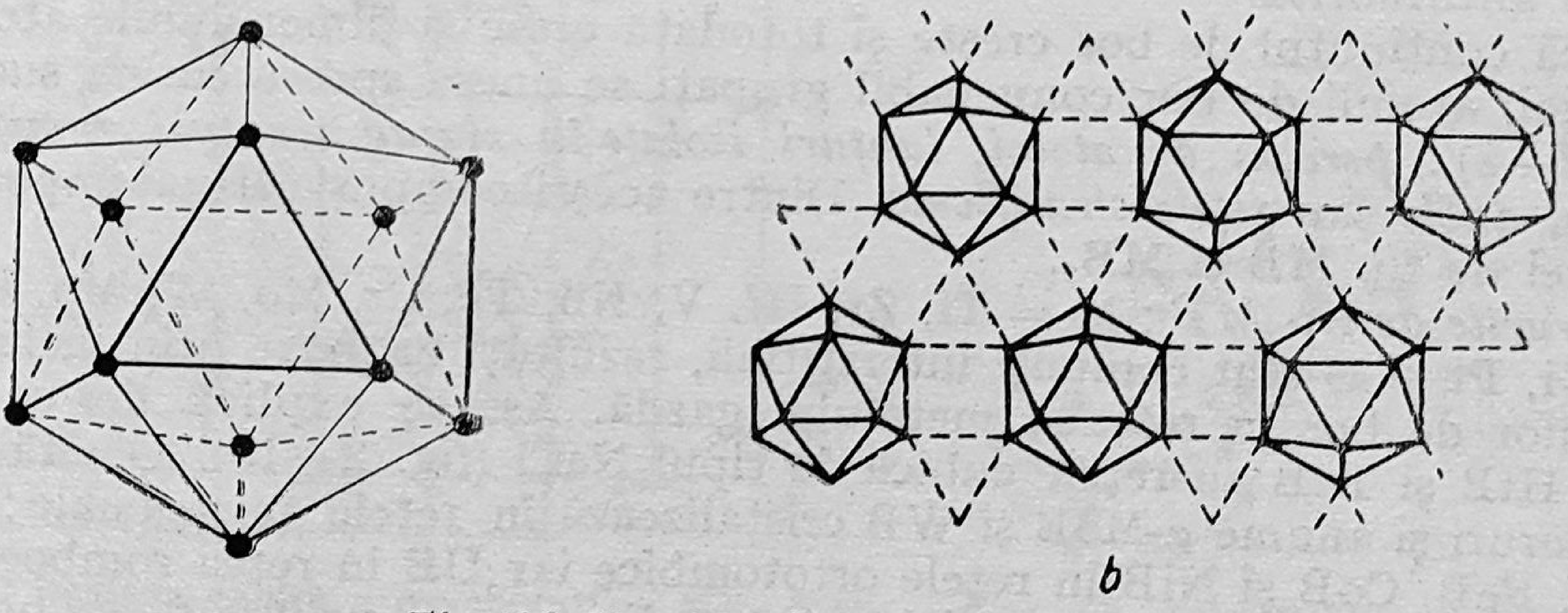


Fig. 7.3 Structura borului cristalin: *a* — icosaedru regulat format din 12 atomi de bor; *b* — bor α-romboedric.

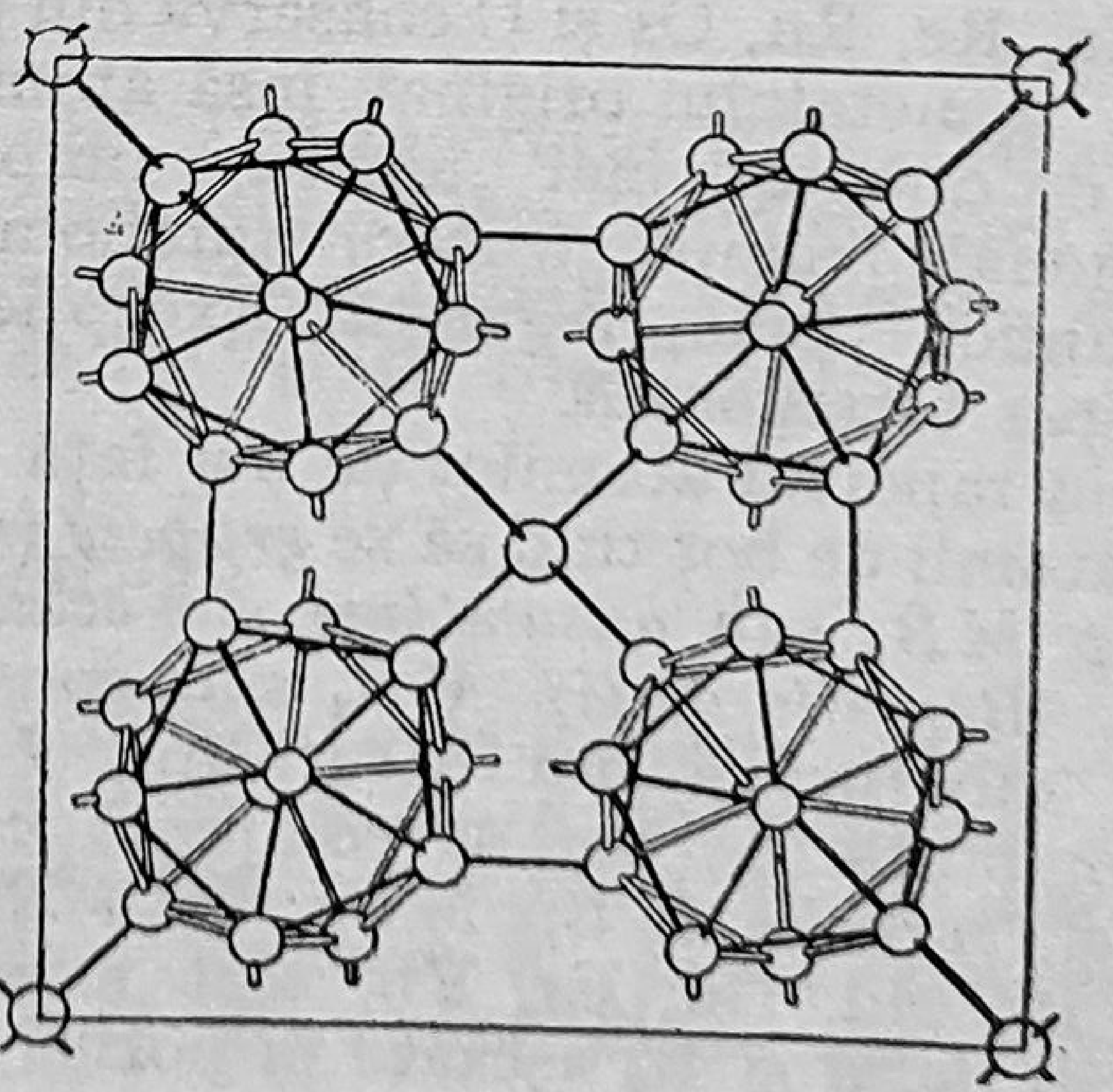


Fig. 7.4 Ansamblu de patru icosaedre B_{12} din structura borului pătratic.

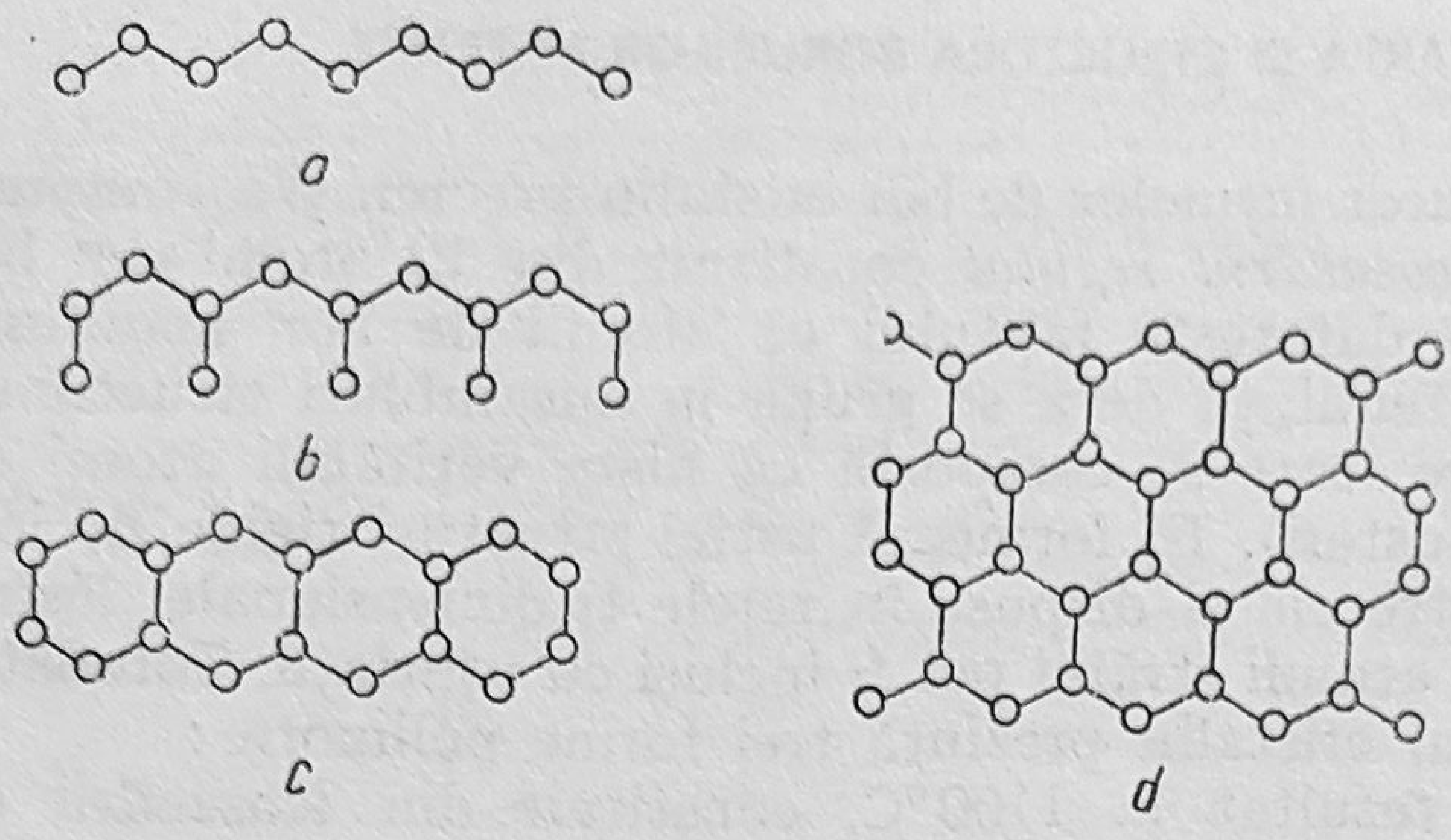


Fig. 7.5 Lanțuri și rețele de atomi de bor din structura unor boruri metalice: *a* — lanțuri izolate în zigzag; *b* — lanțuri ramificate; *c* — lanțuri duble; *d* — rețele stratificate

Dacă raportul M : B este de 2 : 1 sau mai mare, rezultă *combinații interstițiale prin inserția atomilor de bor în rețeaua metalului*. Centrul fiecărei molecule fiind foarte îndepărtat de al celorlalte, nu se pot realiza legături directe B-B, acești atomi găsindu-se izolați în interstițiile rețelelor respective. De exemplu, borurile de tip M_2B unde M = Be, Ta, Mo, W, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, nu-și păstrează rețeaua cubică a metalului de bază, ci adoptă structura cementitei (Fe_3C) cu rețea ortorombică (fig. 7—12) sau a celei de $CuAl_2$ cu rețea tetragonală. Numai Be_2B prezintă rețele cubice de tip antifluorită.

Dacă conținutul de bor crește și totodată cresc și dimensiunile atomilor metalici, atomii de bor convenabil grupați se unesc spre a forma succesiv (fig. 7—5): *perechi de atomi, lanțuri izolate în zigzag, lanțuri ramificate, lanțuri duble* sau *rețele stratificate*. Dintre acești compuși cei mai importanți sînt cei de tip MB și MB_2.

Borurile de tip MB; M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pt și U sînt compuși interstițiali, rezultați în parte prin includerea atomilor de bor în rețeaua metalului gazdă. Așa se explică de ce TiB, ZrB, HfB și TaB au rețele cubice de tipul NaCl (fig. 2—16). O altă parte din boruri și anume α-MoB și WB cristalizează în rețele tetragonale; CrB, MnB, FeB, CoB și NiB în rețele ortotombice iar UB în rețea romboedrică, prin includerea atomilor metalici într-una din formele polimorfe ale borului.

Diborurile MB_2; M = Be, Mg, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn, Re, Ru, Os și U conservă din punct de vedere structural forma compactă a metalului original, însă atomii de bor fiind mult mai mici și totodată de două ori mai numeroși, umplu cavitățile interstițiale, creînd rețele hexagonale complementare autonome (fig. 7—6) cu coordinare după o bipiramidă plană, regulată. Excepție fac HfB_2 cu rețea cubică și MnB_2 cu rețea tetragonală.

Cînd raportul atomilor de bor față de atomii de metal depășește valoarea doi, atomii de bor tind să se *grupeze în octaedrii regulați B_6 generînd compuși de tip MB_6* sau *ansambluri cub-octaedrice B_{12}* în cazul compușilor de tip MB_{12}. *Borurile de tip MB_4* sînt considerate ca avînd o rețea de tranziție între diboruri și hexaboruri (fig. 7—7). În hexaboruri și dodecaboruri, aglomerațiile de bor se comportă ca atomi izolați de mare dimensiune. Astfel, *borurile de tip MB_6*; M = Na, K, Be, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Th, Pr, Nd, Gd, Er, Yb, sînt ansambluri cubice centrate formate din unități de M și B_6 așezate în poziții similare cu cele pe care le ocupă ionii

Biblioteca de Chimie

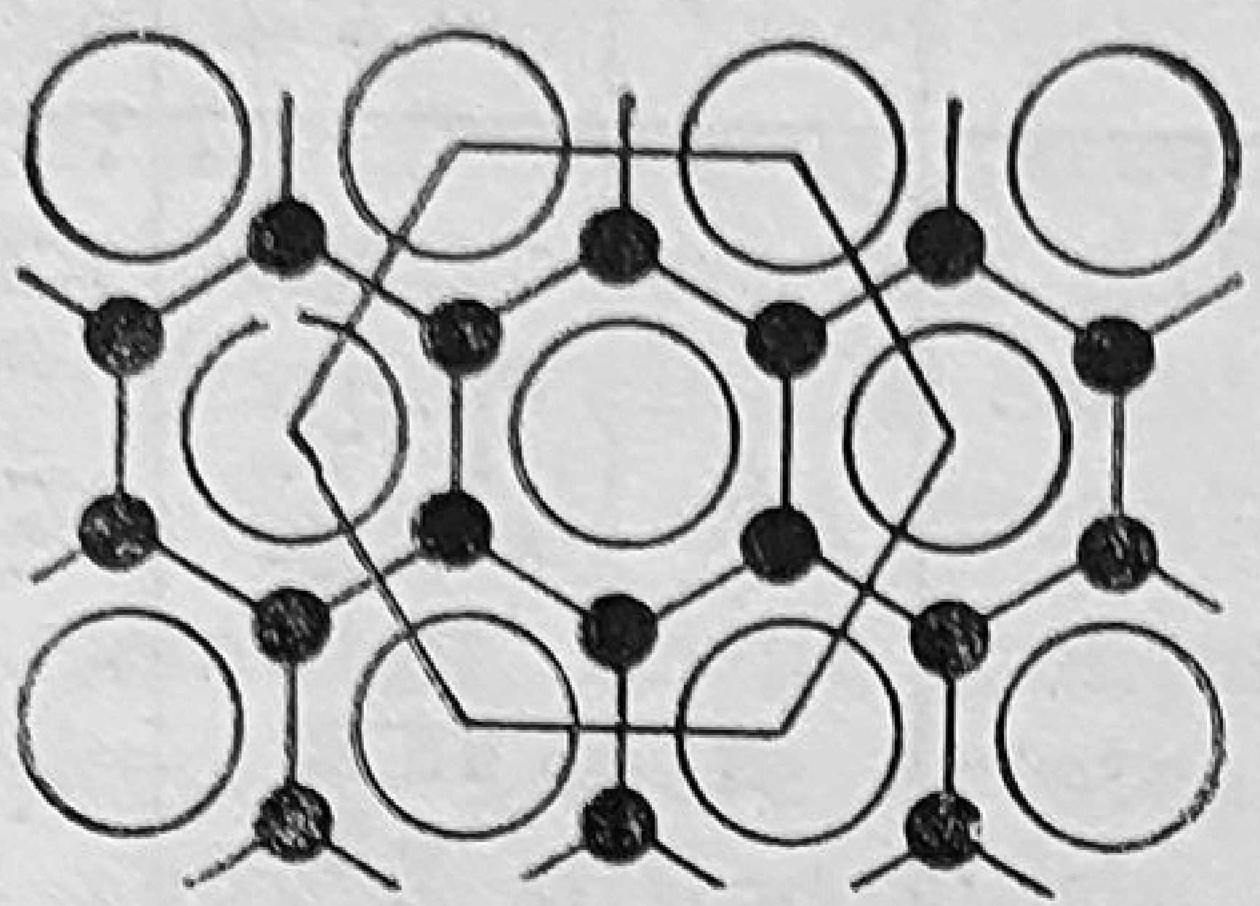


Fig. 7.6 Ansamblu de patru icosaedre de B_{12} din structura borului pătratic.

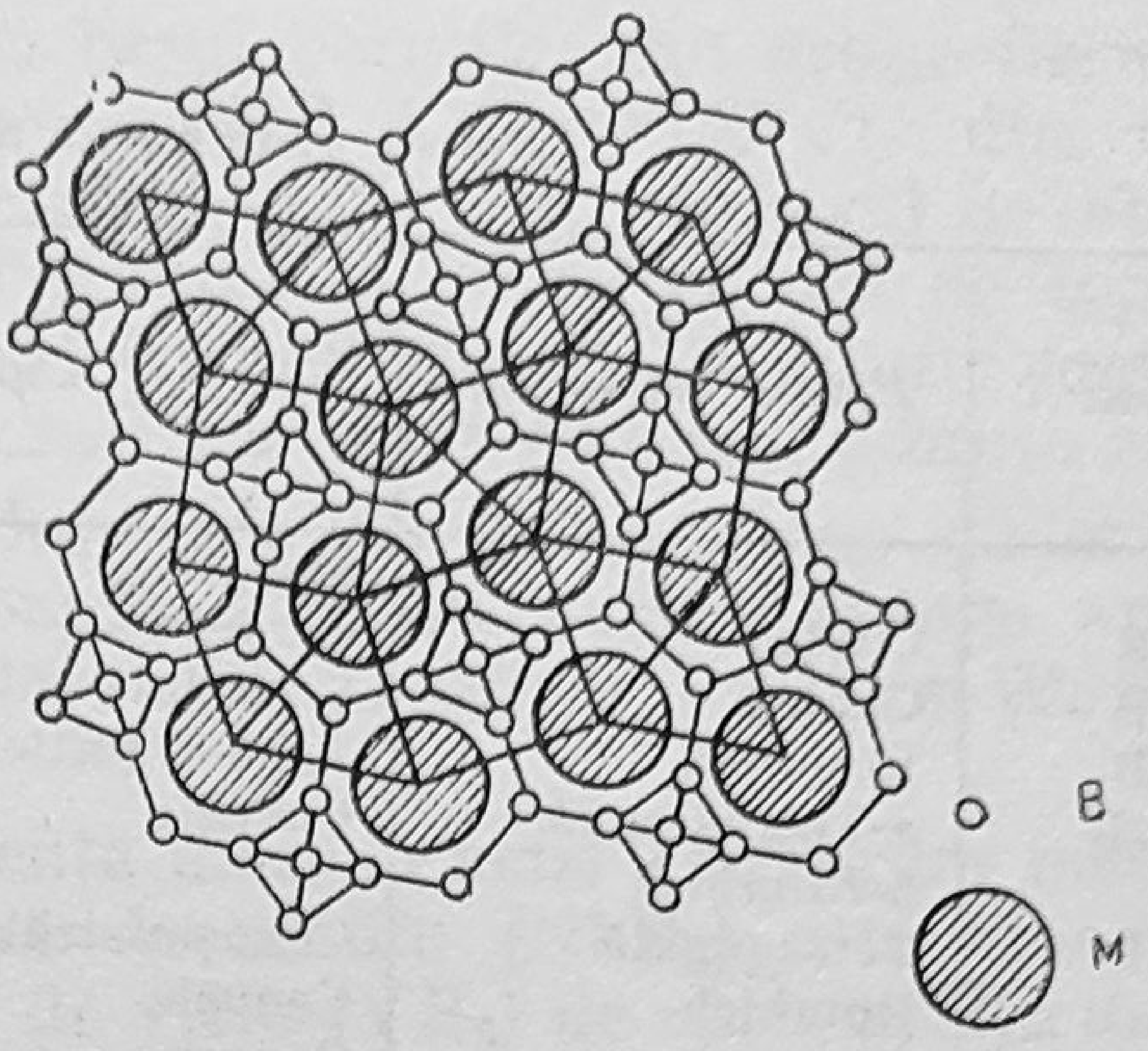


Fig. 7.7 Boruri de tip MB_4 relevînd ansambluri de octaedrii de B_6.

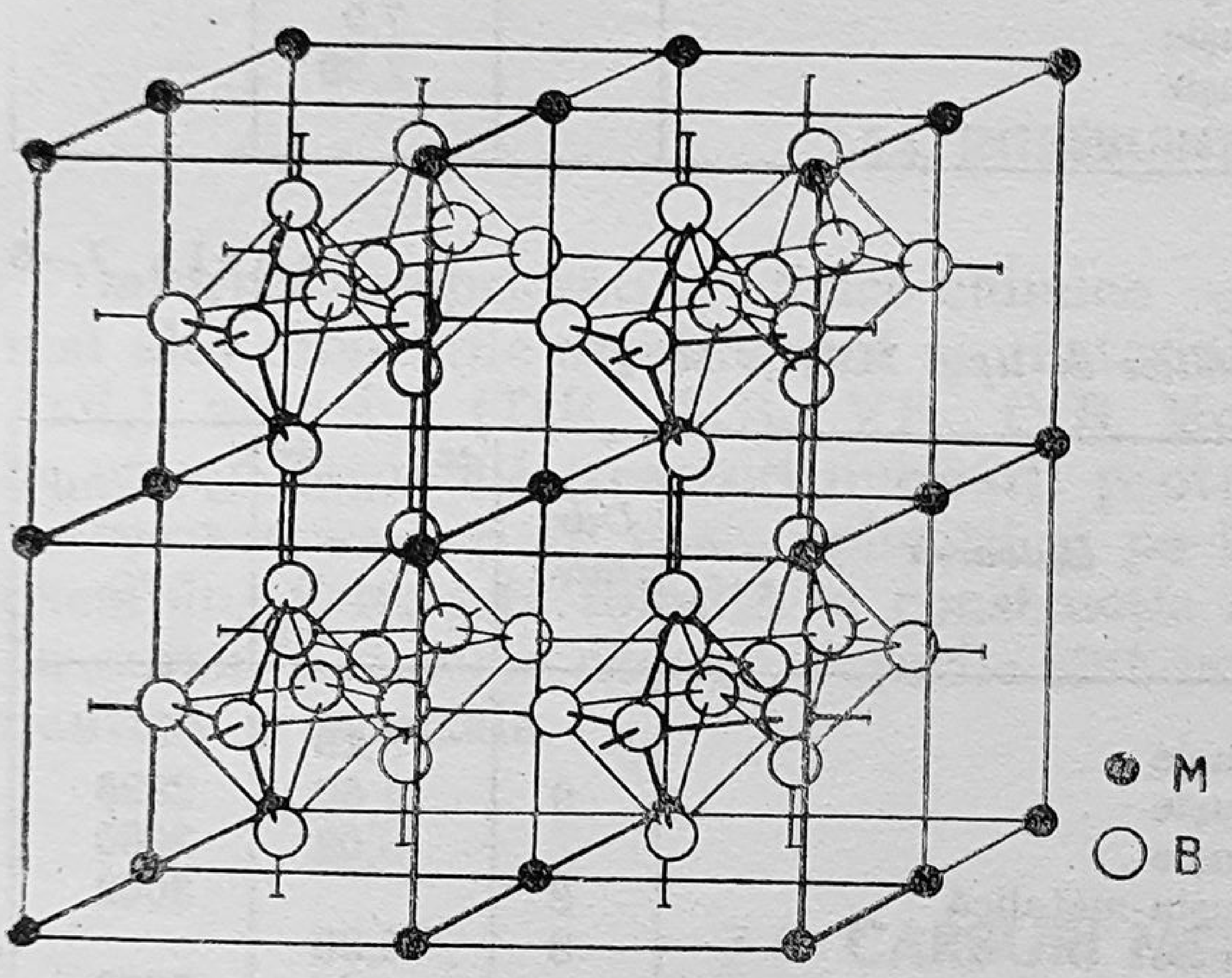


Fig. 7.8 Rețeaua cubică a hexaborurilor MB_6 conținînd octaedrii de bor.

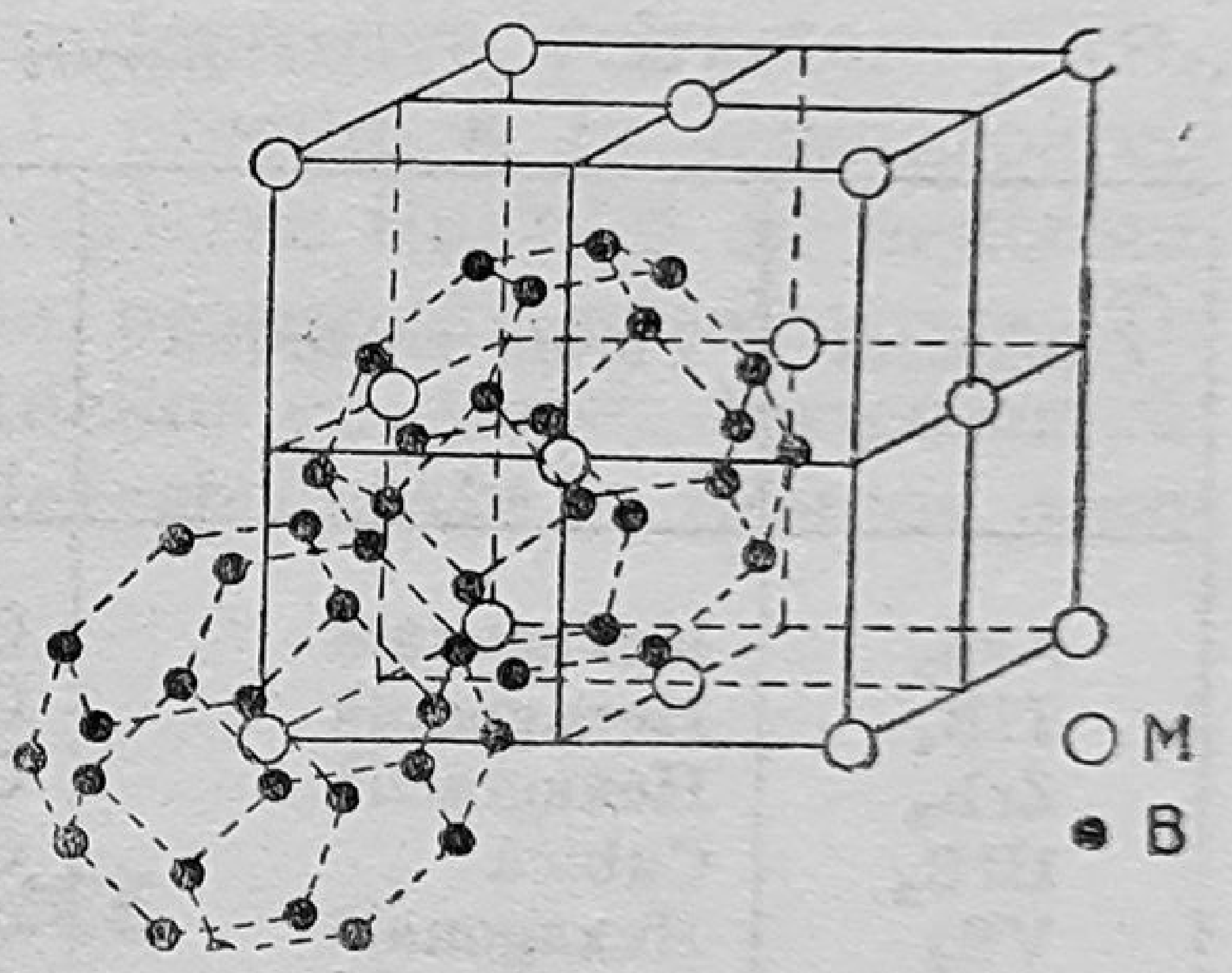


Fig. 7.9 Ansambluri cuboctaedrice B_{12} alcătuind rețeaua dodecaborurilor MB_{12}.

de Cs^+ și Cl^- în rețeaua CsCl (fig. 7—8). *Dodecaborurile* MB_{12}; M = Be, Al, Y, La, Ln, Zr și U au aceeași structură cubică elementară ca sarea gemă (fig. 2—16) în care atomii de M și asamblajele cub-octaedrice B_{12} ocupă în rețea poziții analoage cu ale ionilor de Na^+ și Cl^- (fig. 7--9).

7.3.3. PROPRIETĂȚI

Borurile metalice sînt substanțe cu caractere metalice, prezentînd opacitate, luciu, conductibilitate electrică și termică mare, în cazul metalelor tranziționale fiind apropiate de ale metalului respectiv. CrB și Co_3B sînt feromagnetice. Culoarea lor variază de la cenușiu cu aspect metalic, la neagră, brună, argintie. (tabela 7—5 și 7—6). Proprietățile caracteristice

Tabela 7–5

Boruri metalice de tipul MB *și* M_2B

Compusul	*Forma cristalină*	*Culoarea*	*Duritatea*	*Densitatea,* g/cm³	*Punctul de topire,* °C
TiB	Cubică	Cenușie			2995
ZrB	Cubică	Cenușie			3000
CrB	Rombică	Albă-argintie	8	6,17	2760
MoB	α-Tetragonală	Cenușie		8,65	2180
	β-Rombică			10,10	
WB	Tetragonală	Cenușiu-strălucitoare	9	15,73	2860
MnB	Rombică	Cenușie		6,2	
FeB	Rombică	Cenușie		7,15	
CoB	Rombică	Cenușie		7,25	
NiB	Rombică	Cenușie		7,39	1020
Mo_2B	Tetragonală	Cenușie	8–9	9,62	
W_2B	Tetragonală	Cenușie		17,17	2770
Co_2B	Tetragonală	Cenușie		7,9	
Ni_2B	Tetragonală	Cenușie		7,39	

Tabela 7–6

Boruri metalice de tipul MB_2 *și* MB_6

Compusul	*Forma cristalină*	*Culoarea*	*Duritatea*	*Densitatea* g/cm³	*Punctul de topire,* °C
AlB_2	Hexagonală	Cenușie		3,19	
TiB_4	Hexagonală	Cenușie	9	4,50	2995
ZrB_2	Hexagonală	Cenușie		6,08	3000
HfB_2	Cubică	Cenușiu-metalică	8		3062
VB_2	Hexagonală	Cenușie	8	5,28	
NbB_2	Hexagonală	Cenușie		6,4	3000
TaB_2	Hexagonală	Cenușiu-strălucitoare		11,70	3000
MoB_2	Hexagonală	Cenușie		7,78	2100
WB_2	Hexagonală	Cenușie		12,75	2900
CaB_6	Cubică (CsCl)	Neagră		2,45	2235
SrB_6	Cubică (CsCl)	Neagră		3,39	2235
BaB_6	Cubică (CsCl)	Neagră-metalică		4,36	2270
YB_6	Cubică (CsCl)	Albastră-deschisă		3,72	
LaB_6	Cubică (CsCl)	Roșie-purpuriu metalică		2,61	2210
CeB_6	Cubică (CsCl)	Albastră-metalică			2120
ThB_6	Cubică (CsCl)	Albastră-metalică		6,4	2195

de ansamblu, sînt de natură refractară, majoritatea borurilor metalice avînd puncte de topire ridicate. Dacă borul se topește la 2200°C, diborurile de Ti, Zr, Hf și Nb se topesc în jur de 3000°C, borurile de wolfram (WB și W_2B) la 2860°C, respectiv 2770°C, iar cele de molibden (MoB_2 și MoB) în jur de 2100° și 2180°C. Desigur că temperaturile de topire sînt rezultate esențial din modul de asamblare al atomilor de bor în rețeaua cristalină.

Cînd aceste ansambluri sînt absente, cazul borurilor din grupa fierului de exemplu, punctele de topire sînt joase (NiB $p \cdot t = 1020\,°C$), din contră cînd ele există, exercită influență determinantă, cum este cazul hexaborurilor metalelor alcalino-pămîntoase și a lantanidelor cu puncte de topire în jur de 2250°, puțin îndepărtate de al borului însuși. Diborurile metalelor din grupele IV și VI se topesc mult mai sus decît metalele propriu-zise.

O particularitate remarcabilă a lor, este duritatea mare, cu excepția formelor hexagonale ale AlB_2, valoarea durității putînd ajunge aproape de cea a diamantului, în cazul borurilor de Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mo și W. Borura de tantal (TaB_2) este casantă.

De asemenea, reține atenția rezistența mare la acizi a borurilor metalelor tranziționale. Dintre acestea, borura de niobiu (NbB_2) este atacată de acidul sulfuric și fluorhidric, borura de ytriu (YB_6) de către acidul sulfuric concentrat la cald și de către acidul azotic la rece, iar borurile de cobalt (Co_2B și CoB) sînt atacate de acidul azotic și apa regală. YB_6 și CoB reacționează cu topiturile hidroxizilor, azotaților sau hidrogenosulfaților alcalini.

7.3.4. ÎNTREBUINȚĂRI

Datorită proprietăților fizico-chimice excepționale, borurile metalice, mai ales diborurile se utilizează ca materiale anticorozive, refractare (TiB_2, ZrB_2), abrazive (TiB_2, ZrB_2, VB_2, CrB, MoB_2), precum și în generatoarele de energie atomică (reactori nucleari) pentru reglarea fluxului de neutroni.

De asemenea și-au găsit aplicații și pe baza proprietăților electrice. De exemplu, SrB_6 este folosită la construcția catozilor cu emisie termoionică. În cursul ultimelor decenii, borurile sînt larg întrebuințate în tehnica aeronautică și spațială.

7.4. CARBURI METALICE

Compușii de reacție ai carbonului cu metalele la temperaturi înalte, se pot grupa în următoarele tipuri de bază: M_2C_2, MC, MC_2, M_3C, M_2C_3, M_4C_3, M_7C_3, $M_{23}C_6$, iar după structură în *carburi ionice, interstițiale și intermediare* între cele ionice și interstițiale (tabela 7—7).

7.4.1. METODE DE PREPARARE

a). Majoritatea carburilor metalice se pot obține direct din elemente la temperaturi ridicate în atmosferă de argon. De exemplu:

$$2Li + 2C \rightleftharpoons Li_2C_2 \qquad (7-37)$$

$$Ca + 2C \xrightleftharpoons{900-1050\,°C} CaC_2 \qquad (7-38)$$

$$Ti + C \xrightleftharpoons{1\,200-2\,000\,°C} TiC \qquad (7-39)$$

Tabela 7–7

Clasificarea carburilor metalice după tip și structură

Tipul	*Exemple*	*Rețeaua cristalină*
M_2C_2	Li_2C_2, Na_2C_2 Cu_2C_2, Ag_2C_2, Au_2C_2	Cubică Tetragonală (CaC_2)
M_2C_3	Mg_2C_3	Hexagonală
MC_2	MgC_2, CaC_2, SrC_2, BaC_2, ZnC_2, CdC_2 KHC_2, PbC_2, PrC_2, NdC_2, LaC_2, CeC_2, SmC_2	Tetragonală (CaC_2) Tetragonală (CaC_2)
M_4C_3	Al_4C_3	Romboedrică stratificată
M_7C_3	Mn_7C_3, Cr_7C_3	Romboedrică stratificată
MC	TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, CrC, FeC, NiC ThC, UC MoC, WC	Cubică (NaCl) Cubică (NaCl) Hexagonală
M_2C	Be_2C Fe_2C, Co_2C Ta_2C, Mo_2C, W_2C	Cubică (antifluorită) — Hexagonală (CdI_2)
M_3C	Fe_3C Mn_3C Ni_3C Co_3C Y_3C, La_3C, Ce_3C, Nd_3C, Sm_3C	Rombică sau cubică Rombică sau tetragonală Rombică sau hexagonală Rombică Cubică

În particular, carburile metalelor tranziționale rezultă și din încălzirea pulberilor metalice în prezența unei hidrocarburi (CH_4, toluen, etc) la 2200 °C:

$$W + CH_4 = WC + 2\,H_2 \qquad (7-40)$$

b) Carburile de Be, Ca, Ti, V, Nb, Ta, Mo, W, etc. se prepară din încălzirea oxizilor (BeO, CaO, TiO_2, V_2O_3, Nb_2O_5, Ta_2O_5, MoO_3, WO_3, etc) în prezență de cărbune la temperaturile înalte ale cuptoarelor electrice:

$$CaO + 3\,C \xrightleftharpoons{1\,600°C} CaC_2 + CO \qquad (7-41)$$

$$2\,BeO + 3\,C \rightleftharpoons Be_2C + 2\,CO \qquad (7-42)$$

c) O cale accesibilă de sinteză a carburilor metalelor alcaline este aceea de reducere a carbonaților sau hidrurilor cu ajutorul cărbunelui la temperaturi înalte:

$$Li_2CO_3 + 4\,C = Li_2C_2 + 3\,CO \qquad (7-43)$$

$$2\,LiH + 2\,C = Li_2C_2 + H_2 \qquad (7-44)$$

d) Carburile elementelor alcalino-pămîntoase se pot obține cu ușurință și în cazul încălzirii hidroxizilor sau azoturilor în amestec cu cărbune la temperaturi înalte:

$$Ba(OH)_2 + 3\,C = BaC_2 + H_2O + CO \qquad (7-45)$$

$$Ca_3N_2 + 6\,C = 3\,CaC_2 + N_2 \qquad (7-46)$$

e) La sinteza carburilor elementelor tranziționale se utilizează cu succes metoda disocierii termice a halogenurilor metalice în atmosferă de monoxid de carbon și hidrogen:

$$TiCl_4 + CO + 3\,H_2 = TiC + H_2O + 4\,HCl \qquad (7-47)$$

f) Acetilurile metalelor din grupele *IB* și *IIB* de forma M_2C_2; M = Cu(I), Ag, Au(I) sau MC_2; M = Zn, Cd, din cauza instabilității nu se pot obține la temperaturi înalte. De aceea, ele se prepară prin trecerea unui curent de acetilenă prin soluția amoniacală a unor săruri ce conțin ionii metalici respectivi, sau prin barbotarea acetilenei în soluția unui compus organic de forma R_2M în petrol, în cazul obținerii ZnC_2 și CdC_2, de exemplu:

$$2\,AgNO_3 + C_2H_2 = Ag_2C_2 + 2\,HNO_3 \qquad (7-48)$$

7.4.2. CARBURI IONICE

Metalele din grupele *IA*—*IIIA* și *IB*—*IIIB*, precum și cele tranziționale 4*f* și 5*f*, formează carburi metalice care au multe din proprietăți asociate cristalelor *ionice, rețelele lor fiind alcătuite din ioni metalici* M^{n+} *și anioni de forma* C_2^{2-}, C^{4-} *sau* C_3^{4-} (tabela 7—8).

Tabela 7—8

Carburi metalice ionice

Compusul	*Forma cristalină*	*Culoarea*	*Densitatea,* g/cm³
Li_2C_2	Cubică (NaCl)	Albă-incoloră	1,65
Na_2C_2	Cubică (NaCl)	Albă-incoloră	1,57
Be_2C	Cubică (antifluorită)	Galbenă-roșietică, transparentă	1,90
CaC_2	Tetragonală (CaC_2)	Incoloră	2,22
SrC_2	Tetragonală (CaC_2)	Cenușiu-neagră	3,2
BaC_2	Tetragonală (CaC_2)	Cenușie	3,75
Al_4C_3	Romboedrică stratificată	Galbenă-verde	2,36

Carburile metalelor alcaline de tip M_2C_2 sînt substanțe cristaline albe sau incolore, cu rețele cubice ce conțin ionul acetilură C_2^{2-}, nu conduc curentul electric la temperatura obișnuită și au caracter reducător. La rece se descompun sub acțiunea apei cu degajare de acetilenă, fapt pentru care se numesc acetiluri:

$$M_2C_2 + 2\,H_2O = 2\,MOH + C_2H_2 \qquad (7-49)$$

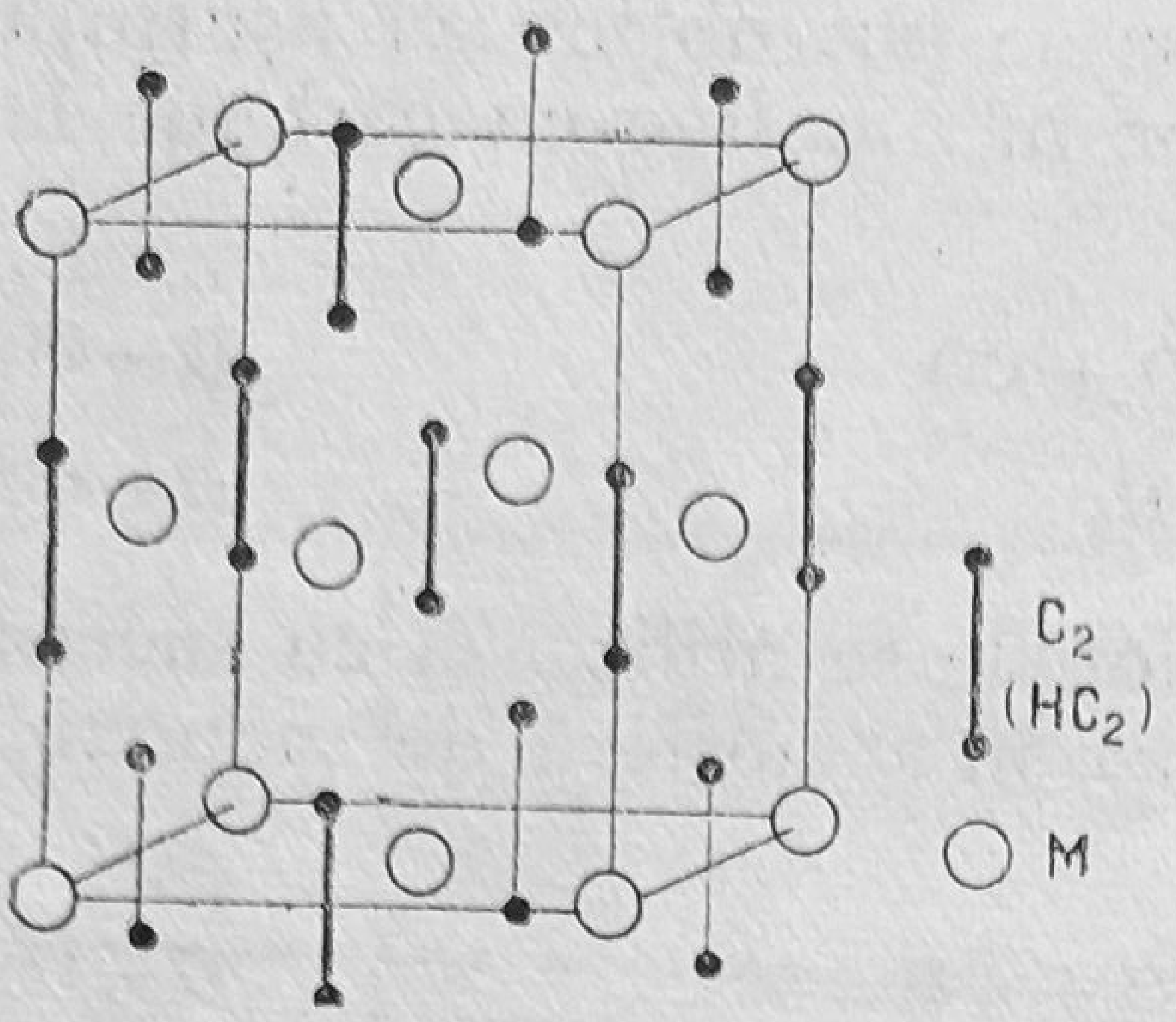


Fig. 7.10 Rețeaua tetragonală a carburilor ionice de tip MC_2.

Carburile metalelor alcalino-pămîntoase de tip MC_2 cu excepția celor de Be și Mg posedă rețele tetragonale de tip CaC_2 construite din ioni de M^{2+} și C_2^{2-}. În acest tip de rețea, ionii C_2^{2-} ocupă centrul celulei și mijlocul laturilor, iar ionii de Ca^{2+} vîrfurile și mijlocul fețelor, asemănător cu așezarea ionilor de Na^+ și Cl^- în rețeaua de NaCl, numai că simetria este tetragonală din cauza formei alungite a ionilor de acetilură (fig. 7—10).

Carburile acestor elemente sînt de culoare albă pînă la cenușiu-neagră (BaC_2) avînd puncte de topire ridicate ($CaC_2 \sim 2300\,°C$; $SrC_2 \sim 1800\,°C$), iar la rece reacționează cu apa și acizii degajînd acetilenă:

$$MC_2 + 2\,H_2O = M(OH)_2 + C_2H_2 \qquad (7-50)$$

$$MC_2 + 2\,HCl = MCl_2 + C_2H_2 \qquad (7-51)$$

La temperaturi ridicate disociază în elemente, reacționează cu halogenii, hidrogenul, oxigenul, azotul, sulful, fosforul și reduc oxizii, sulfurile și clorurile metalice la metalele respective. În cazul CaC_2 reacția cu azotul este de mare importanță, deoarece conduce la sinteza cianamidei de calciu:

$$CaC_2 + N_2 \xrightleftharpoons{800-1\,000\,°C} CaCN_2 + C \qquad (7-52)$$

substanță cristalină romboedrică, incoloră pînă la cenușiu, dură, greu solubilă în solvenți, hidrolizabilă în apă:

$$CaCN_2 + 3\,H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2\,NH_3 \qquad (7-53)$$

Încălzită în atmosferă de hidrogen molecular se transformă în HCN iar prin topire cu cărbune și cloruri alcaline, în cianuri corespunzătoare:

$$CaCN_2 + 2\,H_2 \xrightleftharpoons{600\,°C} HCN + Ca + NH_3 \qquad (7-54)$$

$$CaCN_2 + C + 2\,NaCl = 2\,NaCN + CaCl_2 \qquad (7-55)$$

Cianamida de calciu se utilizează în agricultură ca îngrășămînt, la sinteza cianurilor alcaline, în metalurgie la dezoxidarea fierului, oțelului, etc.

Carburile de beriliu (Be_2C) *și aluminiu* (Al_4C_3) cristalizează în rețele ce conțin ioni de C^{4-} alături de ionii metalici. Astfel Be_2C cristalizează în rețea cubică de tipul antifluoritei (fig. 2—18), iar Al_4C_3 în rețea cu structură romboedrică stratificată avînd coordinația Al : C = 4 : 6, în realitate aceste carburi fiind polimeri. La rece reacționează cu apa degajînd metan:

$$Be_2C + 4\,H_2O = 2\,Be(OH)_2 + CH_4 \qquad (7-56)$$

$$Al_4C_3 + 12\,H_2O = 4\,Al(OH)_3 + 3\,CH_4 \qquad (7-57)$$

iar la cald reacționează cu halogenii, sulful, azotul și reduc unii oxizi metalici. Be_2C este o substanță cristalină, transparentă, colorată în galben-roșietic iar Al_4C_3 de culoare galben-verde.

Carbura de magneziu Mg_2C_3 are rețea cristalină hexagonală compusă din ioni de Mg^{2+} și C_3^{4-} fapt confirmat de obținerea propinei în reacția de hidroliză cu apa:

$$Mg_2C_3 + 4\,H_2O \rightarrow 2\,Mg(OH)_2 + H_3C-C{\equiv}CH \tag{7-58}$$

Elementele din subgrupa scandiului, lantanidelor și *actinidelor* dau naștere la trei tipuri de carburi:

- M_3C; M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho;
- MC_2; M = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu, Th, U și
- M_2C_3; M = Ce, Pr, Tb, Pu.

Carburile de forma M_3C au structură de tipul NaCl (fig. 2—16) în care atomii de carbon ocupă 1/3 din golurile octaedrice, iar cele de forma MC_2 cristalizează în rețele tetragonale de tipul CaC_2 (fig. 7—10) conținînd ioni de C_2^{2-}. În contact cu apa se descompun hidrolitic cu degajare de acetilenă și etan:

$$4\,MC_2 + 12\,H_2O \rightarrow 4\,M(OH)_3 + 3\,C_2H_2 + C_2H_6 \tag{7-59}$$

De asemenea reacționează cu hidrogenul, oxigenul, halogenii, sulful, azotul, H_2S, HCl, HBr, HI, etc.

Acetilurile elementelor din subgrupele Cu și *Zn* sînt substanțe cristaline ce conțin alături de ionii metalici, ioni de C_2^{2-} avînd structură de tip CaC_2. Uscate, se descompun cu explozie la încălzire sau lovire. Fiind stabile față de apă, se prepară prin reacții în soluții apoase, cu excepția celei de zinc. În contact cu acidul clorhidric reacționează degajînd acetilenă:

$$M_2C_2 + 2\,HCl = 2\,MCl + C_2H_2 \tag{7-60}$$

7.4.3. CARBURI INTERSTIȚIALE

Metalele tranziționale din grupele IV*B*—VI*B* cu excepția celor cu raze atomice mai mici decît 1,3 Å formează *carburi interstițiale* prin inserția atomilor de carbon în golurile octaedrice ale unei rețele compacte de atomi metalici. După structură deosebim carburi interstițiale de tip:

- MC; M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Mo, cristalizate în rețele cubice de tipul NaCl (fig. 2—16) cu excepția MoC și WC ce prezintă rețele hexagonale (fig. 7—11);
- M_2C; M = Ta, Mo, W, cristalizează în rețele hexagonale stratificate de tipul CdI_2 (fig. 2—30).

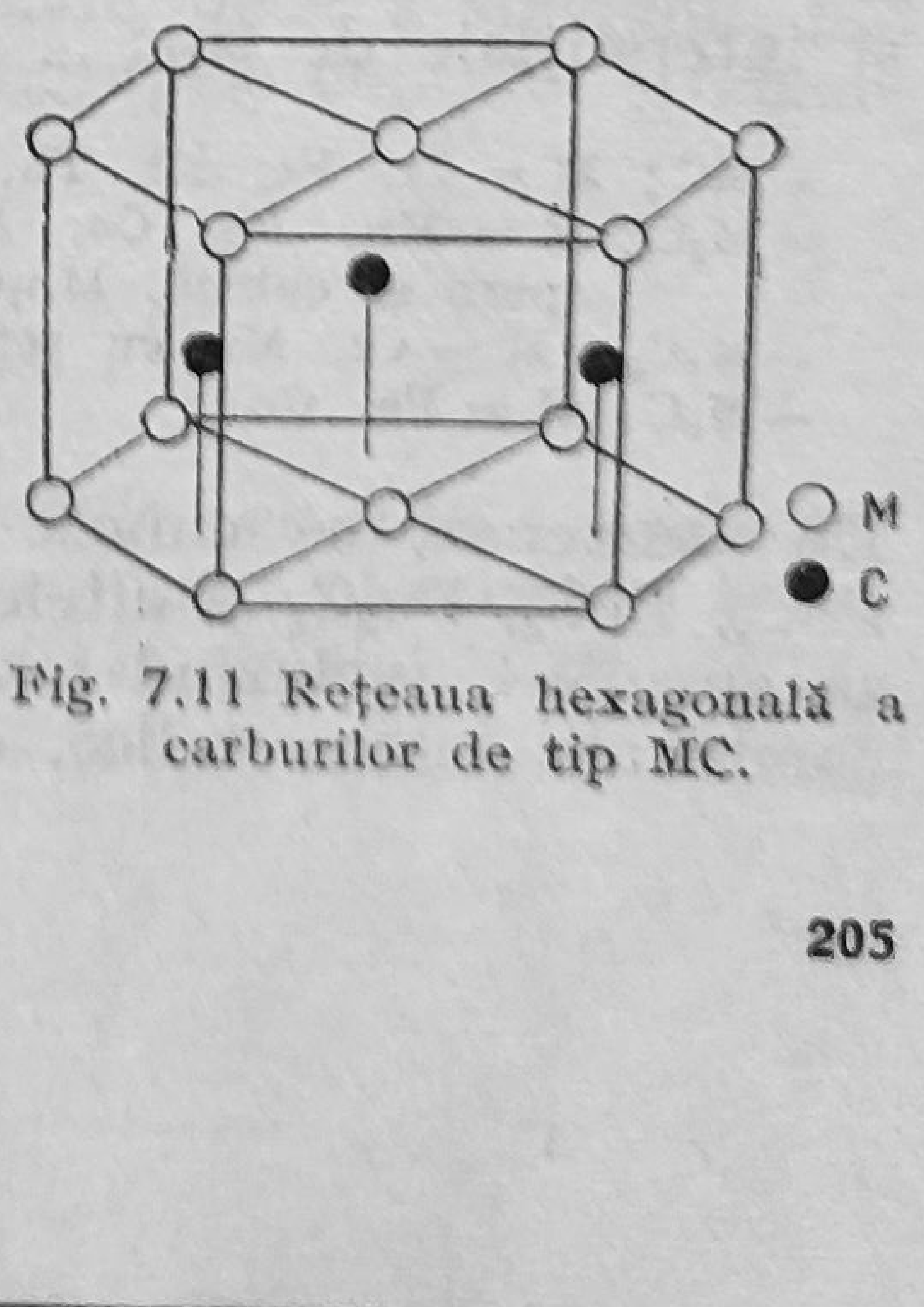


Fig. 7.11 Rețeaua hexagonală a carburilor de tip MC.

Totodată se cunosc și alte tipuri de carburi interstițiale cum sînt: V_3C, V_3C_2, V_4C_3, Ta_6C_5, etc. Carburile interstițiale sînt substanțe cristaline cu rețele, așa cum s-a arătat cubice sau hexagonale, adesea cu compoziție nestoechiometrică, colorate de la galben-brun (TaC), brun-cenușiu (NbC), cenușiu (Ta_2C, MoC, W_2C, WC, Ta_6C_5), la negru-cenușiu (TiC, ZrC, VC)

Tabela 7–9

Proprietățile unor carburi ale metalelor tranziționale

Compusul	*Forma cristalină*	*Culoarea*	*Duritatea*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire °C*
TiC	Cubică (NaCl)	Verde-închis	9	4,93	3140
ZrC	Cubică (NaCl)	Cenușiu-violetă	8–9	6,73	3540
HfC	Cubică (NaCl)	Neagră-cenușie			
VC	Cubică (NaCl)	Neagră		5,77	2810
NbC	Cubică (NaCl)	Neagră	9–10	7,82	3900
TaC	Cubică (NaCl)	Neagră	8	14,65	3880
MoC	Hexagonală	Neagră	7–8	8,78	2692
WC	Hexagonală	Neagră	9	15,63	2870
Mo_2C	Hexagonală (CdI_2)	Neagră	7	9,18	2687
W_2C	Hexagonală (CdI_2)	Neagră	9	17,15	2860
Fe_3C	Rombică Cubică	Cenușiu-metalică		7,4	1834

cu aspect metalic, puncte de topire înalte și durități mari (tabela 7—9). Toate au proprietatea de a fi bune conducătoare de electricitate, carbura de wolfram WC este paramagnetică, iar WC, Mo_2C și MoC prezintă fenomenul de supraconductibilitate la 2,5°K, 2,7°K și respectiv 9,26°K. Din punct de vedere chimic se dovedesc extrem de inerte, nefiind atacate de acizi, mai ales MoC, Mo_2C și WC. Carbura de zirconiu ZrC se dizolvă în HF, HNO_3, H_2SO_4, apă regală și reacționează cu topituri de hidroxizi, azotați sau clorați alcalini.

Fiind foarte dure se utilizează ca materiale de șlefuire, înlocuitori ai diamantului și la obținerea unor aliaje supradure, foarte rezistente la uzură. Punctele înalte de topire le conferă proprietăți refractare deosebite și utilizări corespunzătoare.

7.4.4. CARBURI INTERMEDIARE ÎNTRE CELE IONICE ȘI INTERSTIȚIALE

Cr, Mn, Fe, Co și Ni avînd raze atomice prea mici ($r < 1,3$ Å) nu pot include atomi străini în rețelele lor fără a suferi deformații prea mari. De aceea ele formează o grupă de carburi intermediare între cele ionice și interstițiale de tip:

—MC; M = Cr, Fe, Ni, Th, U cu rețele de tipul NaCl;
—M_3C; M = Mn, Fe, Co, Ni cu rețele ortorombice (fig. 7—12). Fiind dimorfe, Fe_3C apare și cubică, Mn_3C tetragonală, iar Ni_3C hexagonală;
—M_7C_3; M = Cr, Mn cu rețele romboedrice stratificate;
—M_2C; M = Fe, Co

De asemenea, se cunosc și carburi de tip $Cr_{23}C_6$, $Mn_{23}C_6$, Cr_3C_2, Cr_4C, FeC_2, FeC_3, Fe_3C_4 și altele. Prin dizolvarea carbonului în metale se obțin sisteme M-C incluzînd faze cu structuri cristaline tipice de aliaje sau de combinații intermetalice, cum este cazul sistemului Fe-Fe_3C (fig. 5—29).

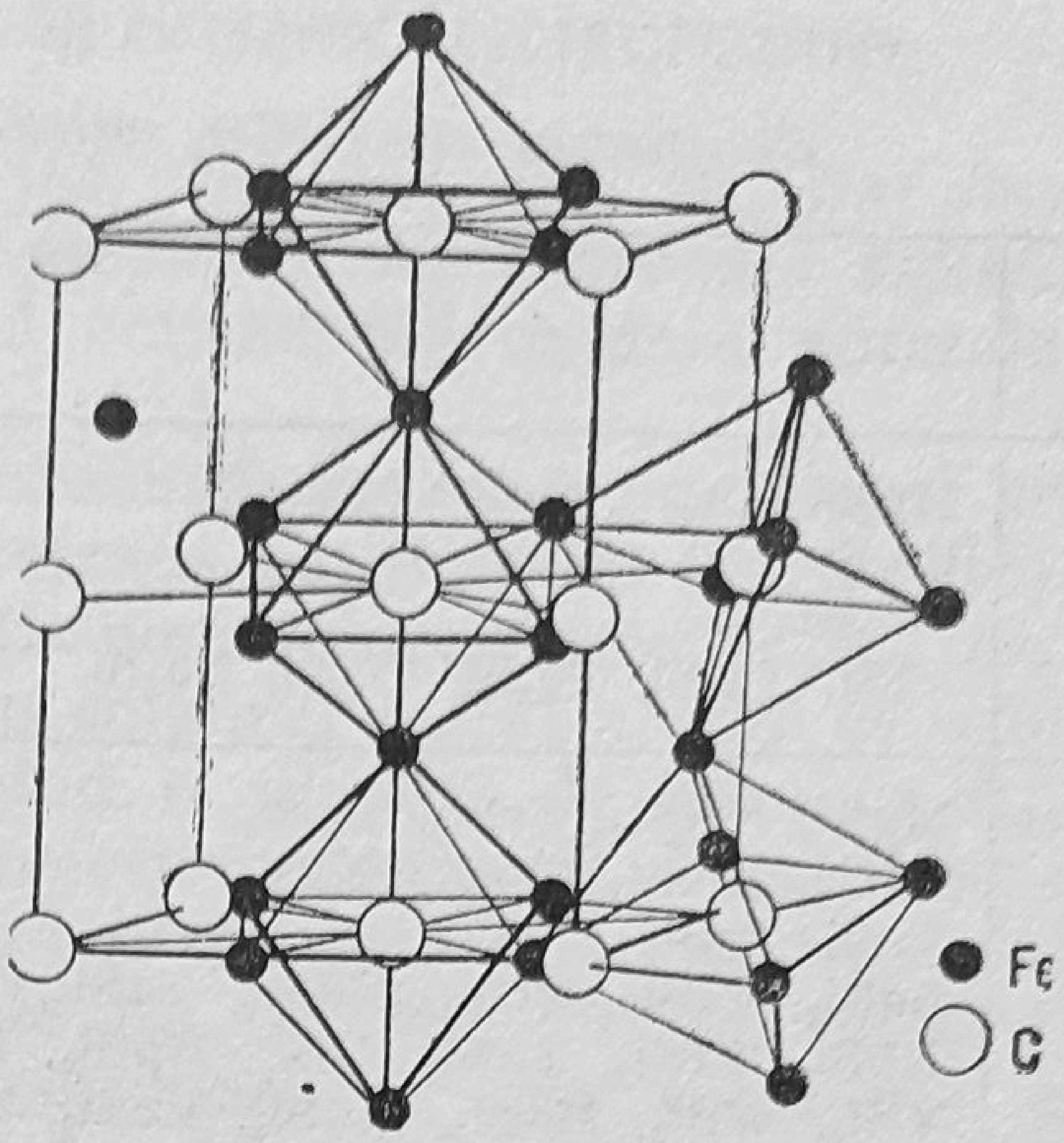


Fig. 7.12 Reţeaua rombică a carburilor de tip M_3C.

Cementita Fe_3C este izomorfă cu Mn_3C după cum $Cr_{23}C_6$ cu reţea antiprismatică pătrată şi coordinanţă opt, este izomorfă cu $Mn_{23}C_6$ iar Cr_7C_3 trigonală este izomorfă cu Mn_7C_3.

Aceste carburi au aspect metalic fiind colorate de la cenuşiu-argintiu la cenuşiu, numai $Cr_{23}C_6$ fiind roşie. La cald reacţionează cu hidrogenul, azotul, dioxidul de carbon şi vaporii de apă:

$$M_3C + 6\,H_2O \xrightleftharpoons{550-800\,^\circ C} 3\,M(OH)_2 + CH_4 + H_2 \qquad (7-61)$$

7.5. SILICIURI METALICE

În sistemul periodic al elementelor, siliciul ocupînd un loc apropiat de al carbonului şi avînd valoarea electronegativităţii egală cu 1,8 se comportă asemănător cu acesta, formînd cu metalele la temperaturi înalte, *siliciuri* (tabela 7—10). În special sub acţiunea puternic ionizantă a elementelor tranziţionale *d* cu structuri caracteristice, siliciul se dizolvă în ele sub formă de ioni Si^{4+} stabilind cu atomii metalici legături de tip metalic.

Siliciurile metalice au structuri cristaline tipice de aliaje sau combinaţii intermetalice în cadrul cărora un loc important îl au legăturile covalente. Metalele tranziţionale cu rază atomică mai mare decît a siliciului, pot forma şi compuşi interstiţiali, siliciurile din subgrupele cuprului şi zincului avînd caracter ionic.

7.5.1. METODE DE PREPARARE

a) Direct din elemente, încălzind pulberea metalică cu siliciu elementar la temperaturi cuprinse între 1 000—2 600 °C în cuptoare electrice şi atmosferă inertă. Pe această cale se obţin: Li_6Si_2, $CaSi_2$, VSi_2, $MoSi_2$, WSi_2, $FeSi_2$, $CoSi_2$, Cu_2Si, etc.

Tabela 7–10

Clasificarea siliciurilor metalice după tip și structură

Tipul	*Exemple*	*Rețeaua cristalină*
M_2Si	Mg_2Si, Ca_2Si, Co_2Si (dimorf)	Cubică (antifluorită)
	Co_2Si	Rombică
	Mn_2Si	Tetragonală
	V_2Si, Ta_2Si, Fe_2Si, Co_2Si, Cu_2Si	—
MSi_2	$MgSi_2$, $CaSi_2$, $SrSi_2$, $BaSi_2$	Hexagonală
	$MnSi_2$, $FeSi_2$, $CoSi_2$, $NiSi_2$	Cubică (fluorită)
	$TiSi_2$, $ZrSi_2$	Rombică
	$LaSi_2$, $CeSi_2$, $PrSi_2$, $NdSi_2$, $TaSi_2$, VSi_2	Hexagonală ($ThSi_2$)
	$NbSi_2$, $CrSi_2$, $ThSi_2$, USi_2, $NpSi_2$, $PuSi_2$	Hexagonală ($ThSi_2$)
	VSi_2, WSi_2, $MoSi_2$, $MnSi_2$, $ReSi_2$, $FeSi_2$	Tetragonală ($MoSi_2$)
M_3Si	Mn_3Si, V_3Si	Cubică (CsCl)
	U_3Si	Tetragonală
	Mo_3Si, W_3Si, Re_3Si, Fe_3Si, Ni_3Si	—
MSi	CaSi	Romboedrică
	CuSi, YSi	Cubică (CsCl)
	ReSi	Tetragonală
	CrSi, MnSi, FeSi, CoSi, NiSi	Cubică (fluorită)
M_3Si_2	Th_3Si_2	Tetragonală ($MoSi_2$)
M_2Si_3	Pu_2Si_3	Hexagonală (AlB_2)

b) Din încălzirea metalului respectiv sub formă de pulbere în atmosferă de $SiCl_4$ și hidrogen la temperaturi de 800 °C – 1800 °C:

$$Mo + 2\,SiCl_4 + 4\,H_2 = MoSi_2 + 8\,HCl \qquad (7-62)$$

$$2\,Co + SiCl_4 + 2\,H_2 = Co_2Si + 4\,HCl \qquad (7-63)$$

c) Reducerea silicotermică a oxizilor metalici corespunzători în cuptor electric la 1300 °C:

$$2\,CaO + 5\,Si = 2\,CaSi_2 + SiO_2 \qquad (7-64)$$

$$2\,MoO_3 + 7\,Si = 2\,MoSi_2 + 3\,SiO_2 \qquad (7-65)$$

d) Reducerea aluminotermică a unui amestec de silice cu oxid metalic:

$$3\,MoO_3 + 6\,SiO_2 + 14\,Al = 3\,MoSi_2 + 7\,Al_2O_3 \qquad (7-66)$$

În particular, $LaSi_2$ se obține prin electroliza unei topituri conținînd un amestec de SiO_2, $CaCO_3$, CaF_2, $CaCl_2$ și La_2O_3 la 1100 °C în creuzet de grafit cu anod și catod de aluminiu, cînd $LaSi_2$ rezultă la catod.

7.5.2. SILICIURILE METALELOR PUTERNIC ELECTROPOZITIVE

Metalele puternic electropozitive (Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba) *formează cu siliciul combinații intermetalice în proporții stoechiometrice definite,* ce au uneori formule brute corespunzînd stărilor de oxidare normale ale elementelor respective (Mg_2Si, Ca_2Si, etc.).

Combinațiile de acest fel cristalizează în rețele de tipuri cunoscute. De exemplu Mg_2Si cristalizează în rețeaua antifluoritei (fig. 2—18). Alteori ele formează combinații de substituție nestoechiometrice: Li_6Si_2, Li_4Si, CaSi, $CaSi_2$, $SrSi_2$, $BaSi_2$, etc. Litiul este singurul metal alcalin ce reacționează direct la încălzire cu siliciul formînd o siliciură de tipul Li_6Si_2, cristale mici violete foarte higroscopice și reactive. Compușii elementelor alcalino-pămîntoase cu siliciul, se încadrează în grupele celor de tipul MSi, MSi_2 și M_2Si. Nu se cunosc siliciurile de Na, K, Rb, Cs, Al, Sn și Pb.

Siliciurile metalelor puternic electropozitive sînt substanțe cristaline cubice (Mg_2Si, Ca_2Si) cu rețele de tipul antifluoritei, sau hexagonale ($MgSi_2$, $CaSi_2$, $SrSi_2$, $BaSi_2$), de culoare alb-cenușie la cenușiu-plumburie, cu strălucire metalică, spre deosebire de Li_6Si_2 albastră-violet (tabela 7—11).

Tabela 7—11

Siliciuri metalice

Compusul	*Forma cristalină*	*Culoarea*	*Densitatea* g/cm³	*Punctul de topire* °C
CaSi	Trigonală	Cenușie	3,21	1245
MnSi	Cubică	Cenușie	5,90	1280
FeSi	Cubică	Galbenă-cenușie	6,1	
CoSi	Cubică	Cenușie	6,30	1395
Mn_2Si	Tetragonală	Cenușie	6,20	1316
Co_2Si	Rombică	Cenușie	7,28	1327
$TiSi_2$	Rombică	Cenușie	4,4	1540
$ZrSi_2$	Rombică	Cenușie cu luciu metalic	4,88	
VSi_2	Hexagonală Tetragonală	Cenușie cu luciu metalic	4,42	1750
$NbSi_2$	Hexagonală	Cenușie	5,3	1950
$TaSi_2$	Hexagonală	Cenușie	8,8	2400
$CrSi_2$	Hexagonală	Cenușie	4,4	1570
$MoSi_2$	Tetragonală	Cenușie	6,24	1870
WSi_2	Tetragonală	Albastră-cenușie	9,75	2050
$MnSi_2$	Cubică Tetragonală	Cenușiu-închis	5,24	
$CoSi_2$	Cubică	Cenușiu-plumburie	5,3	1277

În general au densități mici (1,12—3,12), duritate scăzută (3,5) și temperaturi de topire cuprinse între 900—1200 °C. Din punct de vedere chimic, reacționează cu apa la cald și cu acizii minerali diluați, descompunîndu-se în SiH_4 și hidroxid metalic:

$$M_2Si + 4\,H_2O \rightleftharpoons SiH_4 + 2\,M(OH)_2 \qquad (7-67)$$

Siliciura de litiu se descompune violent cu apa chiar la rece:

$$Li_6Si_2 + 6\,H_2O \rightleftharpoons Si_2H_6 + 6\,LiOH \qquad (7-68)$$

7.5.3. SILICIURILE METALELOR TRANZIȚIONALE

La cald, *metalele tranziționale formează cu siliciul combinații intermetalice cu caracter de aliaje sau combinații interstițiale* de tipul:

- M_2Si; M = V, Nb, Ta, Mn, Fe, Co, Ni, Cu
- MSi_2; M = Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, La, Ln(Ce, Pr, Nd, ...), Th, U, Np, Pu
- M_3Si; M = V, Mo, W, Re, Fe, Ni, U
- MSi; M = Y, Cr, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Co

Siliciurile metalelor tranziționale sînt combinații cristalizabile mai ales în rețele cubice de tipul fluoritei ($MnSi_2$, $FeSi_2$, $CoSi_2$, $NiSi_2$, CrSi, MnSi, FeSi, CoSi, NiSi), antifluoritei (Co_2Si) sau de tipul CsCl (Mn_3Si, V_3Si, CuSi, YSi). Un număr important de siliciuri cristalizează în rețele tetragonale (Mn_2Si, VSi_2, WSi_2, $MoSi_2$, $MnSi_2$, $ReSi_2$, $FeSi_2$, ReSi, Th_3Si_2, U_3Si), hexagonale ($LaSi_2$, $LnSi_2$; Ln = Ce, Pr, Nd; $ThSi_2$, USi_2, $NpSi_2$, $PuSi_2$, $TaSi_2$, VSi_2, $NbSi_2$, $CrSi_2$) sau rombice (Co_2Si, $TiSi_2$, $ZrSi_2$). Siliciurile elementelor tranziționale prezintă luciu metalic, fiind opace și colorate în cenușiu ca oțelul sau negre strălucitoare. Majoritatea sînt dure și foarte dure, greu fuzibile, cu temperaturi de topire cuprinse între 1300—2600°C și conductibilitate electrică slabă, unele dintre ele avînd proprietăți de supraconductori.

Din punct de vedere chimic nu reacționează cu apa și acizii minerali, cu excepția V_2Si și VSi_2 sensibile la contactul cu HF. Unele siliciuri reacționează cu amestecuri de acizi: $HNO_3 + H_2SO_4$ în cazul V_2Si; $HNO_3 + HF$ în cazul WSi_2 sau apă regală în cazul Co_2Si, V_2Si, Mn_3Si, Mn_5Si, MnSi și $MnSi_2$ reacționează cu halogenii iar VSi_2 și WSi_2 cu topituri de hidroxizi alcalini.

Siliciurile metalelor greu fuzibile ($TaSi_2$, Nb_4Si, $NbSi_2$, $MoSi_2$, WSi_2, VSi_2) au mare importanță la confecționarea materialelor anticorozive folosite în industria chimică. $MoSi_2$ se utilizează la construirea proiectilelor teleghidate și a elementelor de încălzire electrică, ferosiliciul în tehnica obținerii fontelor silicioase cu 12—17% Si, din care se toarnă numeroase repere rezistente la coroziune pentru industria chimică. Siliciurile metalice, în special cele de calciu, fiind reducători energici se folosesc ca dezoxidanți și desulfuranți în metalurgia fierului și a fontelor, precum și la reducerea unor oxizi metalici cum sînt TiO_2, Ta_2O_5, Nb_2O_5, MgO, etc.

7.6. AZOTURI METALICE

Combinațiile azotului cu metalele sînt cunoscute sub denumirea de *azoturi sau nitruri* și se pot clasifica în *ionice, covalente sau interstițiale* (tabela 7—12).

7.6.1. METODE DE PREPARARE

a) Majoritatea azoturilor metalice, inclusiv azoturile metalelor tranziționale se obțin prin încălzirea pulberilor metalice în atmosferă de azot:

$$aM + b/2\ N_2 \rightleftharpoons M_aN_b \qquad (7-69)$$

Tabela 7–12

Clasificarea azoturilor metalice după tip și structură

Tipul	*Exemple*	*Rețeaua cristalină*
M_3N	Li_3N (dimorf) Na_3N, K_3N, Rb_3N, Cs_3N Tl_3N, Cu_3N, Ag_3N Co_3N, Fe_3N Mn_3N	Cubică sau hexagonală — Cubică Hexagonală Tetragonală
M_3N_2	Be_3N_2, Mg_3N_2, α-Ca_3N_2 Sr_3N_2, Ba_3N_2, Ge_3N_2,Hg_3N_2 Zn_3N_2, Cd_3N_2	Cubică — Cubică
MN	AlN, GaN, InN ScN, LaN, CeN, NdN, PrN, GdN, UN, NpN TiN, ZrN, VN, CrN, WN, MoN	Hexagonală (würtzită) Cubică (NaCl) Cubică (NaCl)
M_2N	Mo_2N, W_2N, Re_2N Co_2N Nb_2N, Ta_2N, Cr_2N, Mn_2N	Cubică (NaCl) Rombică —
MN_2	PdN_2, UN_2	Cubică (fluorită)
M_3N_4	Ge_3N_4, Ti_3N_4	—
M_4N	Mn_4N, Fe_4N, Co_4N, Ni_4N	—

De exemplu:

$$3\,Ca + N_2 \xrightleftharpoons{125-250\,°C} Ca_3N_2 \qquad (7-70)$$

$$Ti + 1/2\,N_2 \xrightleftharpoons{800-1\,200\,°C} TiN \qquad (7-71)$$

Dintre metalele alcaline, numai litiul reacționează direct cu azotul molecular chiar la temperatura camerei, iar azotura de sodiu se obține prin acțiunea descărcărilor electrice asupra sodiului metalic în atmosferă de azot.

b) O altă cale importantă de sinteză a azoturilor metalice se bazează pe încălzirea carburilor, hidrurilor, siliciurilor sau aliajelor de tip MCd, MHg în atmosferă de azot molecular:

$$3\,Be_2C + 2\,N_2 \rightleftharpoons 2\,Be_3N_2 + 3\,C \qquad (7-72)$$

$$2\,LaH_3 + N_2 \rightleftharpoons 2\,LaN + 3\,H_2 \qquad (7-73)$$

$$3\,Mg_2Si + 2\,N_2 \rightleftharpoons 2\,Mg_3N_2 + 3\,Si \qquad (7-74)$$

$$3\,SrHg + N_2 \rightleftharpoons Sr_3N_2 + 3\,Hg \qquad (7-75)$$

c) Azoturile metalelor care nu reacţionează direct sau reacţionează greu cu azotul molecular, se prepară prin încălzirea pulberilor metalice, oxizilor sau halogenurilor corespunzătoare în atmosferă de amoniac gazos:

$$3\,Na + NH_3 \rightarrow Na_3N + 3/2\,H_2 \qquad (7-76)$$

$$WO_3 + 2\,NH_3 \rightarrow WN_2 + 3\,H_2O \qquad (7-77)$$

$$CrBr_3 + NH_3 \rightarrow CrN + 3\,HBr \qquad (7-78)$$

În cazul oxizilor de Sc, La, V, Nb, Ti, Zr, reacţia se produce în prezenţă de cărbune:

$$La_2O_3 + 3\,C + N_2 \rightarrow 2\,LaN + 3\,CO \qquad (7-79)$$

d) Metoda disocierii termice a unor halogenuri de elemente tranziţionale pe fir de wolfram, se poate aplica cu succes la sinteza azoturilor, dacă reacţia are loc în atmosferă de azot şi hidrogen:

$$1/2\,N_2 + 5/2\,H_2 + TaCl_5 \xrightleftharpoons{2\,500-2\,800\,°C} TaN + 5\,HCl \qquad (7-80)$$

e) Azoturile de Be, Co, Ni, Cd şi Zn rezultă în condiţii bune la disocierea termică a amidurilor corespunzătoare:

$$3\,M(NH_2)_2 \xrightleftharpoons{180-430\,°C} M_3N_2 + 4\,NH_3 \qquad (7-81)$$

f) Prepararea azoturilor de bismut şi mercur se face tratînd halogenurile lor cu amiduri alcaline în mediu de amoniac lichid:

$$BiI_3 + 3\,KNH_2 = BiN + 3\,KI + 2\,NH_3 \qquad (7-82)$$

$$3\,HgI_2 + 2\,KNH_2 = Hg_3N_2 + 2\,KI + 4\,HI \qquad (7-83)$$

7.6.2. AZOTURI IONICE

Elementele din grupele I*A*—II*A* cu excepţia beriliului, formează *azoturi ionice* de tipul:

- M_3N; M = Li, Na, K, Rb, Cs şi
- M_3N_2; M = Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.

Azoturile ionice sînt substanţe cristaline cu reţele compuse din ioni de M^{n+} *şi* N^{3-}. De exemplu Li_3N formează o reţea hexagonală (fig. 7—13) în care azotul este înconjurat de 8 atomi de Li iar Li de doi atomi de azot. Mg_3N_2, Ca_3N_2 au reţele cubice cu coordinare M : N = 4 : 6 (tabela 7—13).

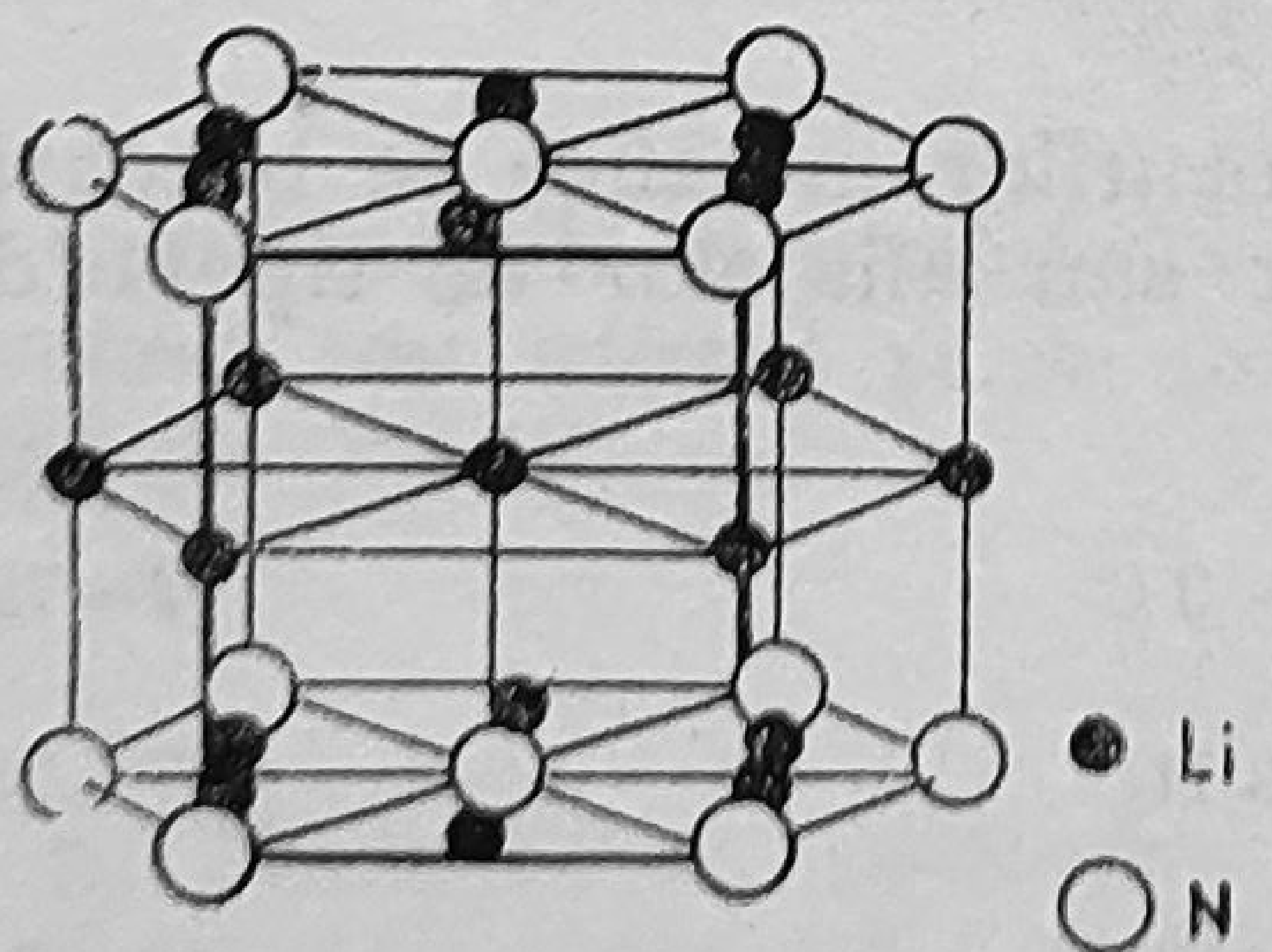


Fig. 7.13 Reţeaua hexagonală a Li_3N.

Azoturile metalelor alcaline sînt substanţe cenuşiu-închise, în afara celei de litiu brun-roşietică şi de potasiu, galben-verde. Colorate în negru, azoturile metalelor alcalino-pămîntoase, oferă două excepţii: Mg_3N_2 cristale strălucitoare galben-verzui şi Ca_3N_2 cristale brune. Spre deosebire de Li_3N casantă, Ba_3N_2 este foarte dură iar Sr_3N_2 higroscopică. Caracterizate

Tabela 7–13

Azoturi metalice ionice

Compusul	*Forma cristalină, aspect*	*Culoarea*	*Caracteristici*
Li_3N	Hexagonală Cubică	Brun-roşietică	Casantă, *p.t.* = 840°C
Na_3N	Solid	Cenuşiu-închisă	Se descompune la 300°C
K_3N	Cristalin	Verde-neagră	Se descompune la cald
Mg_3N_2	Cubică	Galbenă-verde	*p.t.* = 1580°C
Ca_3N_2	Cubică	Brună	*p.t.* = 900°C; *D* = 2,63
Sr_3N_2	Cristalin	Neagră	Higroscopică
Ba_3N_2	Solid	Incoloră	*p.t.* = 1000°C
Cu_3N	Cubică	Cenuşiu-închisă	Se descompune la 300°C
Zn_3N_2	Cubică	Cenuşie	

în aer prin stabilitate la temperatura obişnuită, cea mai stabilă fiind Li_3N, la cald disociază, iar în atmosferă de hidrogen eliberează amoniac:

$$M_3N \rightleftharpoons 3\,M + 1/2\,N_2 \tag{7–84}$$

$$M_3N + 3\,H_2 \rightleftharpoons 3\,MH + NH_3 \tag{7–85}$$

Tot la cald reacţionează cu CO, CO_2, reduc oxizii metalici, iar încălzite la 1 000°C se transformă în prezenţă de carbon în cianamidă şi carbură. Comportîndu-se ca produşi de substituţie ai amoniacului, hidrolizează uşor cu apa, formînd amoniac şi hidroxid metalic:

$$M_3N + 3\,H_2O \rightarrow 3\,MOH + NH_3 \tag{7–86}$$

$$M_3N_2 + 6\,H_2O \rightarrow 3\,M(OH)_2 + 2\,NH_3 \tag{7–87}$$

Prin tratare cu acizi minerali se descompun conform reacţiei:

$$M_3N_2 + 8\,HCl = 3\,MCl_2 + 2\,NH_4Cl \tag{7–88}$$

Azoturile de Cu(I), Ag, Zn şi Cd se apropie de cele ionice, Cu_3N, Zn_3N_2 şi Cd_3N_2 avînd reţele cubice, iar cristalele colorate în cenuşiu-negru. Ag_3N este extrem de explozivă chiar în stare umedă, obţinîndu-se prin dizolvarea Ag_2O în soluţii amoniacale mai întîi sub forma complexului insolubil $[Ag(NH_3)_2]OH$, din care ulterior se depune în timp, Ag_3N.

7.6.3. AZOTURI COVALENTE

Azotul formează cu Be şi elementele din grupele III*A*–VI*A*, precum şi cu unele metale tranziţionale, *azoturi covalente:* Be_3N_2, AlN, GaN, InN, Ge_3N_4, PbN, BiN, Hg_3N_2 şi altele. *Azotura de beriliu* Be_3N_2, *polimer* cu reţea cubică şi coordinare M : N = 4 : 6, se prezintă sub formă de pulbere cristalină albă (tabela 7–14). *Azoturile de Al, Ga şi In*, de asemenea, *sînt polimeri cristalini tridimensionali de tip* $(MN)_n$ cu structură

Tabela 7–14

Azoturi metalice covalente

Compusul	*Forma cristalină, aspect*	*Culoarea*	*Caracteristici*
Be_3N_2	Cubică	Albă	*p.t.* = 2200 °C
$(AlN)_n$	Hexagonală (würtzită)	Albă	*p.t.* = 2200 °C, sublimează
$(GaN)_n$	Hexagonală (würtzită)	Cenușiu-deschisă	*p.t.* = 800 °C, sublimează
$(InN)_n$	Hexagonală (würtzită)	Neagră	
Tl_3N	Solid	Neagră	Explodează la lumină și la cald
Ge_3N_2	Cristalin	Neagră	Sublimează peste 650 °C
Ge_3N_4	Cristalin	Albă-brună	La 450 °C se descompune
BiN	Solid	Neagră	La cald explodează violent
Hg_3N_2	Pulbere	Brună	Explodează

hexagonală compactă de tipul würtzitei (fig. 2—21) de culoare de la alb (AlN), cenușiu-închis (GaN) la neagră (InN, Tl_3N, Ge_3N_2, Ge_3N_4, BiN). Stabile în aer la temperatura obișnuită, prin încălzire disociază în elemente:

$$Ge_3N_4 \xrightleftharpoons{900-1000\,°C} 3Ge + 2N_2 \qquad (7-89)$$

Ge_3N_2 sublimează la temperaturi peste 650 °C, iar BiN explodează violent sub acțiunea căldurii. La cald reacționează cu hidrogenul, oxigenul, clorul și carbonul. Spre deosebire de GaN și Ge_3N_4 greu solubile în apă, BiN explodează în contact cu apa, Be_3N_2 hidrolizează la rece, iar AlN numai la 100 °C:

$$Be_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Be(OH)_2 + 2NH_3 \qquad (7-90)$$

$$2AlN + 6H_2O \rightarrow 2\,Al(OH)_3 + 2NH_3 \qquad (7-91)$$

Hidroxizii alcalini și acizii diluați descompun Be_3N_2 și AlN, în aceste condiții GaN fiind stabilă.

7.6.4. AZOTURI INTERSTIȚIALE

Majoritatea metalelor tranziționale, prin inserția atomilor de azot în rețeaua lor, formează *azoturi interstițiale*, de obicei *cu structură nestoechiometrică și compoziție variabilă* cum sînt:
$TiN_{0,42}$ ... $TiN_{1,00}$. Principalele tipuri de azoturi interstițiale sînt:

— MN; M = La, Sc, Ce, Pr, Nd, Gd, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, U, Np, Pu;
— M_2N; M = V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co;
— M_3N; M = Fe, Ni;
— M_4N; M = Mn, Fe, Co, Ni;
— MN_2; M = W, Pd, U.

Tabela 7–15

Azoturi metalice interstițiale

Compusul	*Forma cristalină*	*Culoarea*	*Duritatea*	*Densitatea,* g/cm³	*Punctul de topire,* °C
ScN	Cubică (NaCl)	Albastră			2900
LaN	Cubică (NaCl)	Albă			
TiN	Cubică (NaCl)	Galben-brună, metalică	9–10	5,43	2947
ZrN	Cubică (NaCl)	Galbenă metalică	8		2986
HfN	Cubică (NaCl)	Galbenă metalică	8		3310
VN	Cubică (NaCl)	Neagră	9	6,13	2320
NbN	Cubică (NaCl)	Neagră	8	8,4	2573
TaN	Hexagonală	Brun-neagră	8	16,30	3440
CrN	Cubică (NaCl)	Neagră		5,8	1770
CoN	Cubică (NaCl)	Neagră		5,9	
WN_2	Cubică	Brun-neagră		5,0	400
Mn_2N	Tetragonală	Cenușie		6,21	
Co_2N	Rombică	Neagră			

Azoturile interstițiale au structuri asemănătoare borurilor și carburilor interstițiale (tabela 7–15). Astfel ScN, LaN, CeN, NdN, PrN, GdN, TiN, ZrN, VN, NbN, CrN, WN, UN, NpN au structură cubică de tipul NaCl (fig. 2–16). În rețele similare mai cristalizează Mn_4N, Re_2N, Re_3N, Co_4N. Alte azoturi, printre care PdN_2 și UN_2 au structuri de tip fluorită (fig. 2–17), cele de TaN, Co_3N, Fe_3N rețele hexagonale, Mo_2N și W_2N rețele cubice cu fețe centrate, iar Co_2N rețele ortorombice.

Culoarea lor variază de la cenușiu (NbN, Mn_4N, Mn_2N, Mn_5N_2, Re_2N, Re_3N, Co_4N, Co_3N) la negru (CrN, Fe_2N, Fe_3N, Co_2N, Co_3N_2, CoN), brun (WN_2, W_2N), roșu (Ta_3N_5), albastru închis (TaN, ScN), arămiu (TiN, VN), galben (ZrN, HfN) pînă la alb (LaN, LnN), sînt opace și au luciu metalic.

LaN și Mn_4N sînt casante, iar ZrN este foarte fragilă. Toate azoturile metalelor tranziționale se dovedesc bune conducătoare de electricitate, NbN prezentînd proprietăți deosebite de supraconductor la temperaturi destul de înalte (15°K). Mn_4N, Fe_2N și Fe_3N se remarcă prin proprietăți feromagnetice. De altfel, conductibilitatea termică și electrică a lor este superioară metalelor corespunzătoare pure. Numeroase azoturi din această grupă sînt refractare, avînd puncte de topire înalte, cuprinse între 2300–3440°C, precum și durități mari (8–10 în scara Mohs), cele mai dure fiind TiN, ZrN, VN, NbN, TaN, HfN. La temperaturi înalte disociază în elemente, fiind extrem de inerte din punct de vedere chimic, iar la cald reacționează cu vaporii de apă degajînd amoniac și hidrogen:

$$TiN + 2H_2O = TiO_2 + NH_3 + 1/2H_2 \qquad (7-92)$$

Rezistă bine la acizii diluați, iar la cald se dizolvă în H_2SO_4, apă regală și HF (CrN, Co_2N, CoN, etc.), reacționează cu hidrogenul, oxigenul, clorul precum și cu bazele alcaline. De exemplu:

$$TiN + 2KOH + H_2O = K_2TiO_3 + NH_3 + 1/2H_2 \qquad (7-93)$$

Azoturile elementelor alcaline şi alcalino-pămîntoase se întrebuinţează la obţinerea unor metale de înaltă puritate. Dintre ele, Ca_3N_2 are aplicaţii în agricultură ca fertilizant, deoarece în procesul de hidroliză cu apa degajă amoniac, precum şi ca fungicid. Dintre azoturile elementelor tranziţionale TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN şi altele avînd durităţi mari apropiate de a diamantului, precum şi puncte de topire înalte (2300–3440 °C) îşi găsesc aplicabilitate ca materiale refractare sau abrazive.

7.7. FOSFURI METALICE

Fosfurile metalice sînt combinaţii analoage azoturilor, rezultate prin reacţia directă a fosforului cu metalele, la temperaturi înalte (tabela 7–16).

Tabela 7–16

Clasificarea fosfurilor metalice după tip şi structură

Tipul	*Exemple*	*Reţeaua cristalină*
M_3P	Li_3P, Na_3P, K_3P, Cu_3P	Hexagonală
	Fe_3P, Ni_3P, Mn_3P	Tetragonală
	Zr_3P, V_3P, Cr_3P, Mo_3P	—
M_3P_2	Be_3P_2, Mg_3P_2, Ca_3P_2, Sr_3P_2, Ba_3P_2	Cubică
	Zn_3P_2, Cd_3P_2 (dimorfi)	Cubică sau tetragonală
	Sn_3P_2, Cu_3P_2, Hg_3P_2	—
M_2P_3	Ni_2P_3, Co_2P_3, Mn_2P_3, Cu_2P_3, Au_2P_3	—
MP	AlP, GaP, InP	Cubică (blendă)
	GeP, SbP, InP	—
	LaP, CeP, NdP, PrP, ThP, UP	Cubică (NaCl)
	FeP, CoP, AuP	Rombică
	MoP, WP, ReP, NiP, RuP	—
	TiP, ZrP, HfP, VP, NbP, TaP, CrP	Cubică (NaCl)
MP_2	IrP_2	Cubică (fluorită)
	NiP_2, WP_2, ZnP_2, CdP_2	Tetragonală
	MoP_2, NbP_2, TaP_2, MnP_2, CoP_2, ReP_2, RuP_2	—
	OsP_2, PdP_2, PtP_2, AgP_2	—
MP_3	SnP_3	Cubică
	ReP_3, CoP_3, RhP_3, NiP_3, AgP_3	—
M_2P	Mn_2P, Fe_2P	Hexagonală
	Rh_2P, Ir_2P	Cubică (fluorită)
	Re_2P, Co_2P, Ni_2P, Ru_2P, Pt_2P, Cu_2P, Cd_2P	—
M_3P_4	Sn_3P_4	Cubică
	Au_3P_4, Co_3P_4, Th_3P_4, U_3P_4	Specială Th_3P_4
M_4P_3	Sn_4P_3	Cubică

7.7.1. METODE DE PREPARARE

a) Din încălzirea la 400—700°C a amestecurilor de pulbere metalică cu fosfor roşu, în tuburi închise în vid. De exemplu:

$$6Ca + P_4 = 2Ca_3P_2 \qquad (7-94)$$

Pe această cale se sintetizează majoritatea fosfurilor: Na_3P, Cs_2P_5, Be_3P_2, Mg_3P_2, Ba_3P_2, AlP, InP, GaP, Sn_3P_4, LaP, Cr_3P, MoP_2, WP_2, Cu_3P, etc.

b) Prin reacţia H_3P asupra unor halogenuri metalice ($BeCl_2$, $BiCl_3$, WCl_6, $CoCl_2$, $CrCl_3$, AuCl, ...) la temperaturi înalte:

$$BiCl_3 + H_3P = BiP + 3HCl \qquad (7-95)$$

$$3AuCl + H_3P = Au_3P + 3HCl \qquad (7-96)$$

c) Reacţia dintre P_2O_5 şi carburile metalice la cald:

$$3CaC_2 + P_2O_5 = Ca_3P_2 + 5CO + C \qquad (7-97)$$

d) Reducerea ortofosfaţilor metalici în cuptoare electrice cu ajutorul carbonului, magneziului sau hidrogenului:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8\ C = Ca_3P_2 + 8CO \qquad (7-98)$$

Pe această cale se obţin BiP, Co_3P_2, Ni_2P, Ca_3P_2, Sr_3P_2, CrP, Fe_2P, etc.

e) Încălzind la 600°C una din combinaţiile CaO, WO_3, Na_2CrO_4, $NiCl_2$, BaI_2 în vapori de fosfor, se obţin fosfurile Ca_3P_2, CrP, Ni_2P_3, Ba_3P_2, WP_2. Fosfurile de nichel (NiP_2 şi NiP_3) rezultă şi din încălzirea aliajului Sn-Ni cu vapori de fosfor la 700°C. Pentru sinteza Co_2P şi Ni_2P se încălzesc pulberi de Co sau Ni în prezenţă de PCl_3, PBr_3 sau PI_3.

f) Fosfurile de molibden (MoP şi Mo_3P) rezultă la electroliza unui amestec topit de MoO_3 cu acid metafosforic sau polifosfat de sodiu în creuzet de grafit.

7.7.2. FOSFURILE METALELOR DIN GRUPELE PRINCIPALE

Metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase cu excepţia Be, formează cu fosforul *combinaţii stoechiometrice* de tipul M_3P şi M_3P_2 *existente numai în fază solidă, cristalizate în reţele conţinînd ioni de* M^{n+} *şi anioni* P^{3-}.

Celelalte metale din grupele principale dau fosfuri stoechiometrice de tipul M_3P_2 şi MP ce cristalizează în *reţele covalente sau covalent-ionice*, formal ionice. Astfel AlP şi GaP cristalizează în reţeaua covalentă a blendei (fig. 2—20) iar InP într-o reţea cubică cu feţe centrate (fig. 2—27).

De asemenea se mai cunosc şi un număr de *fosfuri metalice nestoechiometrice* cum sînt: Al_2P, Al_3P, Al_3P_7, Al_5P_3, GeP, SnP_3, Sn_4P_3, PbP_5.

Fosfurile metalelor alcaline, sînt substanţe solide, cristaline colorate de la roşu (Na_3P) pînă la galben (Cs_2P_5). Cele corespunzătoare metalelor alcalino-pămîntoase sînt colorate în galben (Be_3P_2), cenuşiu (Mg_3P_2), brun-roşcat (Ca_3P_2), alb-brun (Sr_3P_2) şi negru (Ba_3P_2). Dintre celelalte fosfuri ale metalelor din grupele principale menţionăm: AlP galben-cenuşie, InP şi SnP alb-argintii, GeP şi Sn_4P_3 brune şi BiP neagră.

Tabela 7–17

Proprietăților unor fosfuri ale metalelor din grupele principale

Compusul	*Forma cristalină, aspect*	*Culoarea*	*Densitatea, g/cm³*
Na_3P	Hexagonală	Roșie	
Be_3P_2	Cubică	Galbenă	
Mg_3P_2	Cubică	Cenușie	2,16
Ca_3P_2	Cubică	Roșie-brună	2,23
Sr_3P_2	Cubică	Albă-brună	2,68
Ba_3P_2	Cubică	Neagră-strălucitoare	4,17
AlP	Cubică	Galbenă-cenușie	
InP	Cubică	Albă-argintie	
GeP	Solid	Brună	
SnP	Solid	Albă-argintie	6,56
BiP	Pulbere	Neagră	

Li_3P și Na_3P cristalizează în rețele hexagonale, iar Be_3P_2 și Mg_3P_2 în rețele cubice (tabela 7–17). Tot în rețele cubice (tip blendă) cristalizează și AlP, GaP, InP, SnP_3, Sn_3P_4 și Sn_4P_3, substanțe dure și casante ce disociază puternic la încălzire.

Fosfurile metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase și de aluminiu, instabile în aer umed, cu apa se descompun hidrolitic rezultînd H_3P și hidroxid metalic:

$$Na_3P + 3H_2O \rightleftharpoons 3NaOH + H_3P \tag{7—99}$$

$$Mg_3P_2 + 6H_2O \rightleftharpoons 3Mg(OH)_2 + 2H_3P \tag{7—100}$$

iar prin tratare cu acizi minerali diluați cu degajare de H_3P:

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2H_3P \tag{7—101}$$

Fosfurile de Al, Ga și In, reacționează numai sub acțiunea acizilor minerali concentrați.

Fosfurile acestor metale, ard viu în atmosferă de oxigen, iar la cald reacționează cu halogenii, sulful, carbonul, $KClO_4$ și $KMnO_4$. Fosfura de cesiu Cs_2P_5 se dizolvă în amoniac fără descompunere.

7.7.3. FOSFURILE METALELOR TRANZIȚIONALE

Fosfurile metalelor tranziționale se aseamănă cu aliajele, respectiv *cu combinațiile intermetalice, avînd fosforul fixat prin legături metalice.* De obicei, fosfurile metalelor tranziționale sînt *combinații nestoechiometrice, interstițiale cu atomii de fosfor intercalați în golurile rețelei metalului respectiv.* Principalele tipuri de fosfuri ale metalelor tranziționale sînt de forma:

— MP; M = La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Ru, U;
— M_2P; M = Mn, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Pt, Cu, Cd;
— M_3P; M = Zr, V, Cr, Mo, Mn, Ni;
— MP_2; M = Zr, Nb, Mo, W, Mn, Re, Co, Ni, Rh, Pd, Ru, Os, Ir, Ag, Zn, Cd;
— MP_3; M = Re, Co, Ni, Rh, Ag;
— M_3P_2; M = Mn, Co, Ni, Cu, Hg, Zn, Cd;
— M_3P_4; M = Co, Au, Th, U. De asemenea se mai cunosc și alte tipuri de fosfuri printre care NiP_4, $CoP_{2,37}$, Ni_5P_2, Ni_6P_5, Au_4P_6, Mn_5P_2, Pt_5P_3, etc.

Tabela 7–18

Exemple de fosfuri ale metalelor tranziţionale

Compusul	*Forma cristalină*	*Culoarea*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C*
Zn_3P_2	Cubică Tetragonală	Cenuşiu-închisă	4,55	420
Fe_3P	Tetragonală	Cenuşie	6,74	1100
Ni_3P	Tetragonală	Cenuşie	7,8	
Cu_3P	Hexagonală	Cenuşiu-neagră	6,4	1030
WP_2	Tetragonală	Neagră	5,8	
NiP_2	Tetragonală	Cenuşie	4,62	
Fe_2P	Hexagonală	Albastră-cenuşie	6,56	1290
Ni_2P	Tetragonală	Cenuşie	6,31	1112
TiP	Cubică	Cenuşiu-metalică	3,95	
ZrP	Cubică	Cenuşie	4,77	
FeP	Rombică	Cenuşie	6,07	

Majoritatea fosfurilor metalelor tranziţionale sînt substanţe colorate în cenuşiu cu aspect metalic pînă la negru. Un număr redus dintre ele prezintă şi alte culori: Cu_2P şi Cu_3P_2 brune, Cu_3P arămie şi Au_2P_3 verde-cenuşie (tabela 7–18).

Numeroase fosfuri, printre care se află TiP, ZrP, HfP, VP, NbP, TaP, CrP, LaP, CeP, NdP, PrP, ThP, UP cristalizează în reţele cubice de tipul NaCl (fig. 2–16), iar IrP_2, Ir_2P şi Rh_2P în reţele cubice de tipul fluoritei (fig. 2–17). Compuşii de zinc şi cadmiu (Zn_3P_2, Cd_3P_2) dimorfi, cristalizează în sistemele cubic şi tetragonal. O altă parte dintre fosfuri aparţin sistemelor cristaline tetragonal (Fe_3P, Ni_3P, Mn_3P, NiP_2, WP_2, ZnP_2, CdP_2) sau hexagonal (Cu_3P, Mn_2P, Fe_2P). Tetrafosfura de tritoriu (Th_3P_4) este prototipul unei reţele cristaline speciale, în realitate constituită din două reţele omogene şi anume: o reţea de atomi de Th formată din octaedri deformaţi şi alta de atomi de fosfor situaţi după o simetrie dodecaedrică deformată (fig. 7–14).

Fosfurile metalelor tranziţionale sînt dure, casante (Fe_3P, Fe_2P, FeP, TiP, IrP_2, Th_3P_4) şi greu fuzibile, în special CrP şi MoP. La încălzire puternică disociază, de exemplu:

$$MoP_2 \rightleftharpoons MoP + 1/4P_4 \qquad (7-102)$$

În general fosfurile metalelor tranziţionale nu reacţionează cu apa, cu excepţia LaP, MoP, Au_3P_4 şi U_3P_4 susceptibile de a fi atacate de apă la temperaturi ridicate. Majoritatea fosfurilor sînt stabile faţă de acizii diluaţi şi concentraţi, în special TiP, TaP, TaP_2, WP.

MoP_2, Mn_3P_2, U_3P_4, NiP_3 se descompun sub acţiunea acizilor concentraţi şi a apei regale, fosfurile de nichel (Ni_2P, NiP_2 şi NiP_3) se dizolvă uşor în acid azotic concentrat iar cele de cobalt (Co_2P, ...) în toţi acizii minerali. CrP şi WP se dizolvă în amestec de H_2SO_4 con-

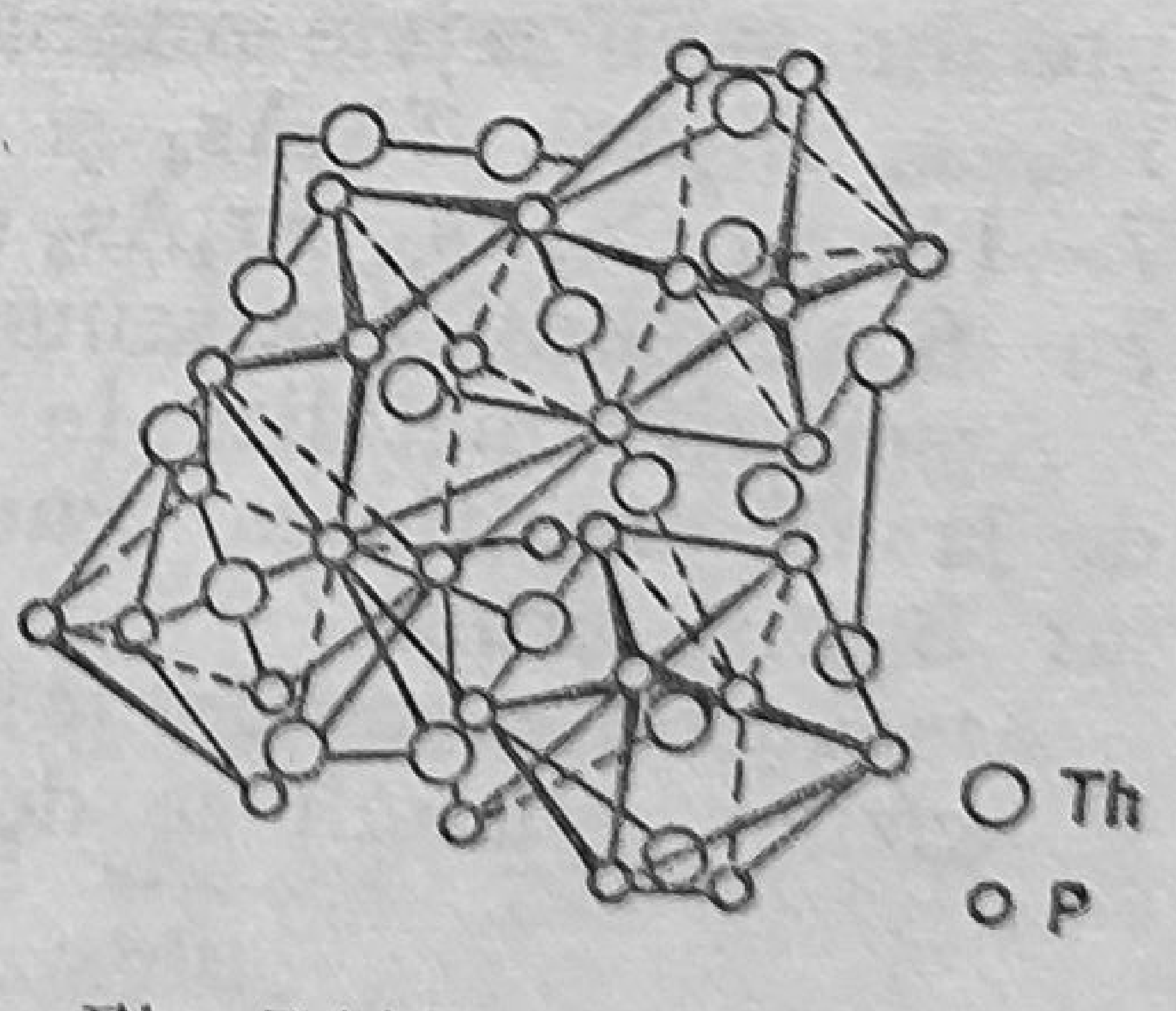


Fig. 7.14 Reţeaua tetrafosfurii de tritoriu Th_3P_4.

centrat și HF concentrat, iar MoP, Mo_3P și WP nu reacționează cu HCl.

Unele fosfuri (Au_3P_4) se descompun sub acțiunea soluțiilor alcaline. Zn_3P_2 are proprietatea de a distila la 1100°C în curent de hidrogen molecular.

Fosfurile metalice se utilizează pe scară largă ca dezoxidanți la fabricarea aliajelor. Astfel fosfurile de cupru cu 2—2,5% P și 8% Pb înlocuiesc cu succes bronzurile stanoase fiind recomandate la confecționarea pieselor turnate pentru robinete. Aliajele cu pînă la 8% P pot fi forjate. Crescînd conținutul în fosfor ele devin casante.

7.8. ARSENURI METALICE

Combinațiile metalelor cu arsenul sînt analoage cu azoturile și fosfurile corespunzătoare. Principalele arsenuri metalice sînt de tipul:

— M_3As; M = Li, Na, K, Cu;
— M_3As_2; M = Mg, Ca, Sr, Ba, Sn, Zn, Cd;
— MAs; M = Al, Ga, Sn, La, Ln (Ce, Pr, Nd, ...), Cr, Mn, Fe, Co, Ni;
— M_2As; M = Mn, Fe, Co, Ni;
— MAs_2; M = Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt;
— M_3As_4; M = Te, U.

multe dintre ele comportîndu-se ca niște compuși intermetalici.

Metodele de preparare constau din:

a) Reacția exotermică dintre elemente:

$$aM + bAs \rightleftharpoons M_aAs_b \qquad (7-103)$$

b) Precipitarea ionilor metalici din soluție prin barbotarea hidrogenului arsenat, de exemplu:

$$3AgNO_3 + H_3As = Ag_3As + 3HNO_3 \qquad (7-104)$$

Cele mai multe arsenuri metalice cristalizează în rețele cubice (Mg_3As_2, Ca_3As_2, Sr_3As_2, Ba_3As_2) mai ales de tipul NaCl (LaAs, CeAs, PrAs, NdAs), blendă (AlAs, GaAs, SnAs) sau de tipul piritei ($FeAs_2$, $CoAs_2$, $PdAs_2$, $PtAs_2$) arsenurile de zinc și cadmiu (Zn_3As_2, Cd_3As_2) fiind dimorfe (cubice și tetragonale). Alte arsenuri cristalizează în rețele hexagonale (Li_3As, Na_3As, K_3As, Cu_3As) uneori în rețele de tipul nichelinei (NiAs, CrAs) precum și în rețele rombice (MnAs, FeAs, CoAs) sau tetragonale (Mn_2As, Fe_2As, Ni_2As). Th_3As_4 și U_3As_4 utilizează rețeaua specială de Th_3P_4 (fig. 7—14) iar Ce_4As_3, Pr_4As_3 și Yb_4As_3 pe cea de tip „anti" Th_3P_4. În tabela 7—19 se clasifică arsenurile metalice după tip și structură.

Arsenurile metalice în stare cristalină sau pulverulentă, sînt colorate de la alb-argintiu la cenușiu-negru cu aspect metalic, Ca_3As_2 fiind roșie, iar Ba_3As_2 brună.

Arsenurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase sub acțiunea apei și acizilor minerali se descompun punînd în libertate H_3As:

$$Ca_3As_2 + 6H_2O \rightleftharpoons 3\,Ca(OH)_2 + 2H_3As \qquad (7-105)$$

$$Ba_3As_2 + 6HCl = 3BaCl_2 + 2H_3As \qquad (7-106)$$

Tabela 7–19

Clasificarea arsenurilor după tip și structură

Tipul	*Exemple*	*Rețeaua cristalină*
M_3As	Li_3As, Na_3As, K_3As, Cu_3As	Hexagonală
M_3As_2	Mg_3As_2, Ca_3As_2, Sr_3As_2, Ba_3As_2 Zn_3As_2, Cd_3As_2 (dimorfe) Sn_3As_2	Cubică Cubică și tetragonală Romboedrică
MAs	AlAs, GaAs, SnAs LaAs, CeAs, PrAs, NdAs NiAs, CrAs MnAs, FeAs, CoAs	Cubică (blendă) Cubică (NaCl) Hexagonală (nichelină) Rombică
M_2As	Mn_2As, Fe_2As, Co_2As, Ni_2As	Tetragonală
MAs_2	$FeAs_2$, $CoAs_2$, $PdAs_2$, $PtAs_2$ $MoAs_2$, WAs_2, $NiAs_2$	Cubică (pirită)
M_3As_4	Th_3As_4, U_3As_4	Specială Th_3P_4
M_4As_3	Ce_4As_3, Pr_4As_3, Yb_4As_3	Specială ,,anti'' Th_3P_4

Celelalte arsenuri sînt rezistente la apă și acizi, cu excepția celor de Cu, Mn, Ni, Zn și Cd solubile în acizi. Arsenurile de Ca, Co, Cu, Mn și Pt se descompun la temperaturi între 400–800 °C.

7.9. ANTIMONURI METALICE

Combinațiile metalelor cu antimoniul sînt analoage arsenurilor, azoturilor și fosfurilor, *cu caracter de combinați iintermetalice*, uneori prezentînd *structuri cristaline tipice de aliaje cu eutectic.* Un bun exemplu în acest sens îl constituie sistemul Sb-Pb (fig. 5–21).

Metalele din grupele principale și un număr de elemente tranziționale, formează combinații chimice adevărate, stoechiometrice de tip M_3Sb, M_3Sb_2 sau MSb. Staniul și elementele tranziționale dau combinații intermetalice nestoechiometrice de tip MSb_2, M_2Sb sau MSb.

În prezent deosebim următoarele tipuri principale de antimonuri:

- — M_3Sb; M = Li, Na, K, Cu, Ag;
- — M_3Sb_2; M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Zn, Hg;
- — MSb; M = Al, Ga, In, Sn, Pb, La, Ln (Ce, Nd, Pr, ...), Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Cd;
- — M_2Sb; M = Mn, Cu, Ag;
- — MSb_2; M = Fe, Co, Pd, Pt, Au;
- — M_3Sb_4; M = La, Ln(Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Ho, Yb), U;
- — M_4Sb_3; M = La, Ln(Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Yb), Zn, U;

Antimonurile se obțin din elemente la cald sau sub acțiunea H_3Sb asupra soluțiilor ce conțin ioni metalici, de exemplu:

$$3AgNO_3 + H_3Sb = Ag_3Sb + 3HNO_3 \qquad (7-107)$$

După structură, cele mai multe antimonuri aparţin sistemului cubic, posedînd reţele de tip blendă (AlSb, GaSb, InSb, SnSb), clorură de sodiu (LaSb, LnSb; Ln = Ce, Pr, Nd, ...) sau pirită ($FeSb_2$, $CoSb_2$, $PdSb_2$, $PtSb_2$, $AuSb_2$). De asemenea antimonurile cristalizează în reţele hexagonale (Li_3Sb, Na_3Sb, K_3Sb, Cu_3Sb, Ag_3Sb, Mg_3Sb, Ca_3Sb, Sr_3Sb_2, Ba_3Sb_2) utilizînd frecvent reţeaua nichelinei (PbSb, CrSb, MnSb, FeSb, CoSb, NiSb, PtSb), reţele rombice (FeSb, CdSb, Ag_2Sb) sau tetragonale (Mn_2Sb, Cu_2Sb). Antimonurile lantanidelor şi cele de uraniu, de tip M_3Sb_4 adoptă reţeaua specială de Th_3P_4 iar cele de tip M_4Sb_3 pe cea de tip „anti" Th_3P_4. În tabela 7—20 se prezintă clasificarea antimonurilor metalice după tip şi structură.

Tabela 7—20

Clasificarea antimonurilor după tip şi structură

Tipul	*Exemple*	*Reţeaua cristalină*
M_3Sb	α-Li_3Sb, Na_3Sb, K_3Sb, Cu_3Sb, Ag_3Sb	Hexagonală
M_3Sb_2	Mg_3Sb_2, Ca_3Sb_2, Sr_3Sb_2, Ba_3Sb_2 Pb_3Sb_2, Zn_3Sb_2, Hg_3Sb_2	Hexagonală —
MSb	AlSb, GaSb, InSb, SnSb TlSb LaSb, CeSb, NdSb, PrSb PbSb, CrSb, MnSb, FeSb, CoSb, NiSb, PtSb FeSb, CdSb	Cubică (blendă) Cubică (CsCl) Cubică (NaCl) Hexagonală (nichelină) Rombică
M_2Sb	Cu_2Sb, Mn_2Sb Ag_2Sb	Tetragonală Rombică
MSb_2	$FeSb_2$, $CoSb_2$, $PdSb_2$, $PtSb_2$, $AuSb_2$	Cubică (pirită)
M_3Sb_4	U_3Sb_4, La_3Sb_4, Ce_3Sb_4, Pr_3Sb_4, Nd_3Sb_4 Gd_3Sb_4, Dy_3Sb_4, Ho_3Sb_4, Yb_3Sb_4	Specială Th_3P_4 Specială Th_3P_4
M_4Sb_3	La_4Sb_3, Ce_4Sb_3, Pr_4Sb_3, Nd_4Sb_3, Sm_4Sb_3 Gd_4Sb_3, Tb_4Sb_3, Dy_4Sb_3, Yb_4Sb_3, Zn_4Sb_3	Specială anti Th_3P_4 Specială anti Th_3P_4

Menţionăm că în afară de tipurile de bază, se mai cunosc o serie de antimonuri metalice nestoechiometrice, faze ale unor sisteme Sb-metal, ca de exemplu: $CoSb_3$, Ni_7Sb_3, Ni_9Sb_4, Ni_5Sb_{11}, Ni_2Sb_5, Ni_4Sb_5, etc.

Antimonurile metalice au culoare alb-argintie pînă la cenuşiu-neagră. Cele ale metalelor alcalino-pămîntoase şi din subgrupa zincului, se descompun sub acţiunea apei şi a acizilor minerali:

$$Zn_3Sb_2 + 6H_2O \rightleftharpoons 3Zn(OH)_2 + 2H_3Sb \qquad (7-108)$$

$$Mg_3Sb_2 + 6HCl = 3MgCl_2 + 2H_3Sb \qquad (7-109)$$

Celelalte antimonuri ale metalelor sînt greu solubile în apă şi acizi minerali.

8

COMBINAȚIILE METALELOR CU ELEMENTELE NEMETALICE DIN GRUPA VI A

8.1. GENERALITĂȚI

Atomii elementelor din grupa VI *A* oxigenul, sulful, selenul și telurul, posedă o structură electronică exterioară de tipul ns^2np^4 cu șase electroni valențiali :

$$_{8}O\,[He]\,2s^2p^4 \qquad _{34}Se\,[Ar]\,3d^{10}4s^2p^4$$

$$_{16}S\,[Ne]\,3s^2p^4 \qquad _{52}Te\,[Kr]\,4d^{10}5s^2p^4$$

Caracteristica acestor structuri rezidă în existența a doi electroni impari pe orbitalii p_y și p_z și a doi electroni cuplați pe orbitalul p_x (fig. 8—1), fapt pentru care elementele în cauză pot să accepte cu ușurință doi electroni de la un alt atom spre a-și completa octetul și a ajunge la configurația gazului nobil următor, funcționînd ca ioni divalenți O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-} și Te^{2-}. În special la interacțiunea cu atomii metalici se observă o tendință accentuată de a forma compuși ionici sau cu legături predominant ionice în oxizi, sulfuri, selenuri și telururi.

Spre deosebire de celelalte elemente din grupă, în structura atomului de oxigen nu se găsesc subînvelișuri de tip $(n-1)p^6$ cum este cazul la atomul de sulf sau de tip $(n-1)d^{10}$ corespunzător atomilor de selen și telur, cei șase electroni valențiali fiind foarte strîns legați de nucleu. La aceasta se adaugă și faptul că sarcina nucleară a oxigenului nefiind suficient de mare, spre a reține electronii din alt înveliș, nu-i permite nici folosirea unor orbitali din învelișul superior *M*, astfel că în combinațiile sale, funcționează numai ca ion divalent O^{2-}.

La atomii de sulf, selen și telur, avînd sarcina nucleară din ce în ce mai ecranată de existența unor pături electronice complete, apare

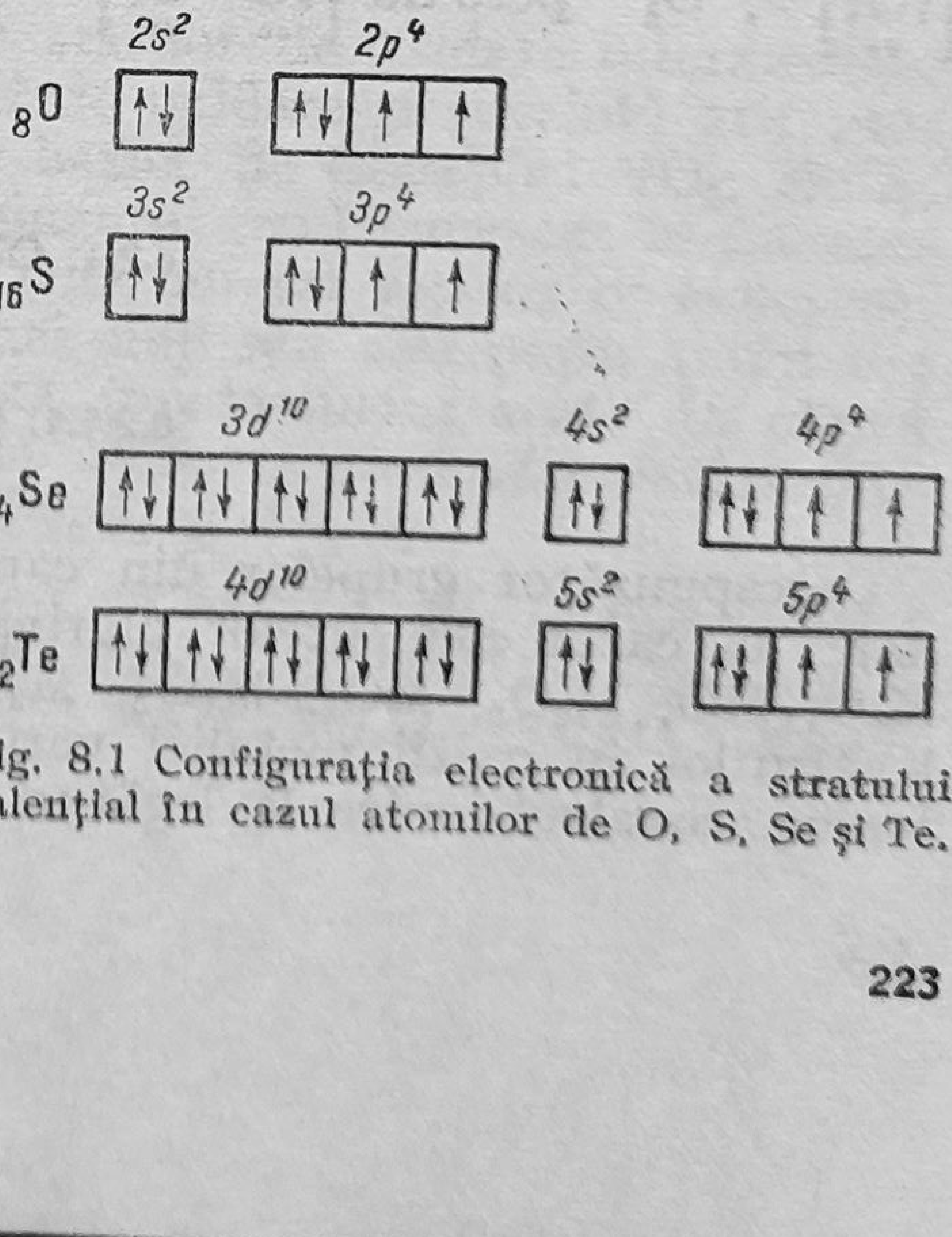


Fig. 8.1 Configurația electronică a stratului valențial în cazul atomilor de O, S, Se și Te.

şi posibilitatea pierderii de electroni *p* şi de trecere în stări de oxidare $2+$, $4+$ sau $6+$.

Spre a avea o imagine mai completă şi a înţelege mai bine posibilităţile nemetalelor din grupa VI *A* în compuşii cu celelalte elemente, în particular cu metalele, amintim faptul că atomii lor prin punerea în comun de electroni, formează legături covalente σ bicentrice bielectronice. Totodată ele pot funcţiona ca donori de electroni, prin punerea în comun cu atomii elementelor acceptoare, a dubletelor *p* şi *s* rezultînd legături covalente, coordinative.

În ciuda analogiei formale ce există între oxizi şi sulfuri, în realitate deosebirile sînt mai profunde decît cele dintre sulfuri, selenuri şi telururi. Astfel, legăturile M-S, M-Se şi M-Te au un caracter mai covalent decît legăturile M-O, iar sulfurile, selenurile şi telururile, prezintă proprietăţi metalice mai pronunţate decît ale oxizilor, ele intensificîndu-se pe măsură ce se trece de la sulfuri la telururi. Proprietăţile selenurilor şi telururilor se aseamănă în multe privinţe cu ale sulfurilor metalice. De exemplu, selenurile şi telururile metalelor alcaline, se prezintă sub forma unor substanţe cristaline incolore, uşor solubile în apă, asemănătoare sulfurilor alcaline şi întocmai ca acestea apte de a forma polisulfuri, ele pot fi transformate în poliselenuri şi politeluruRi. La fel selenurile şi telururile metalelor grele sînt colorate, greu solubile în apă, reamintind comportarea sulfurilor metalice corespunzătoare.

8.2. COMBINAŢIILE METALELOR CU OXIGENUL

Oxigenul participă la formarea a numeroase combinaţii cu metalele, structura lor fiind constituită adesea dintr-o reţea de atomi de oxigen în care se fixează atomii metalici. După cum s-a arătat, atomul de oxigen dispune de doi electroni impari în orbitalii $2p$, putînd accepta încă doi electroni spre a deveni ion divalent O^{2-}. De altfel în combinaţiile cu metalele, oxigenul formează trei tipuri principale de ioni: O^{2-} oxid $\left[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\right]^{2-}$, O_2^{2-} peroxid $\left[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\right]^{2-}$ şi O_2^- superoxid $\left[\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}=\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\right]^{-}$.

8.2.1. OXIZI METALICI

8.2.1.1. GENERALITĂŢI

Corespunzător grupelor din care fac parte metalele şi stărilor de oxidare, în cazul elementelor plurivalente, deosebim oxizi metalici de tipul M_2O, MO, M_2O_3, MO_2, M_2O_5, M_2O_7, MO_4 şi oxizi dubli (micşti). Natura legăturilor în oxizii metalici variază cu natura metalelor, de la legături ionice, covalent-ionice la legături covalente. În grupe caracterul ionic al legăturilor M-O, crește de sus în jos, iar în perioade scade de la stînga la dreapta. În acest sens, oxizii metalelor din grupele I *A* și II *A* cu excepția BeO și MgO, sînt oxizi cu caracter predominant ionic, rețelele cristaline fiind alcătuite din ioni de O^{2-} și M^{n+}. Ceilalți oxizi ai metalelor din grupele III *A* — VI *A*, precum și oxizii tuturor metalelor tranziționale cu excepția celor din subgrupa zincului se caracterizează prin existența unor legături covalent-ionice, deși formal structurile lor pot fi considerate ionice.

Oxizii de beriliu și magneziu precum și oxizii metalelor din subgrupa zincului, oxizii de antimoniu (Sb_2O_3 și Sb_2O_5) conțin legături covalente. Majoritatea oxizilor metalici au structuri tridimensionale și cristalizează în rețele cubice (de tip NaCl, antifluorită, blendă, cuprit), tetragonale (tip rutil), hexagonale (tip würtzită), romboedrice (tip corindon), mai rar monocline (tabela 8—1). Un număr redus de oxizi metalici au structuri catenare iar alții structuri stratificate. În opoziție cu oxizii din perioadele mici alb-incolori, cei din perioadele lungi apar foarte variat colorați. Din punct de vedere termic au mare stabilitate și aparțin substanțelor greu fuzibile, mai ales BeO, MgO, CaO, ZrO_2, HfO_2, și ThO_2 cu puncte de topire cuprinse între 2 500—3 000 °C, cei mai ușor fuzibili fiind RuO_4 ~ 25 °C și OsO_4 ~ 41 °C. Pe baza proprietăților chimice se pot clasifica în *oxizi bazici, amfoteri, acizi, salini și suboxizi.*

Oxizii bazici includ în primul rînd oxizii metalelor alcaline, iar dintre cei corespunzători metalelor alcalino-pămîntoase CaO, SrO și BaO, caracterizați prin proprietatea de a reacționa cu apa formînd hidroxizi de tipul MOH respectiv $M(OH)_2$. La aceștia se adaugă Tl_2O, oxizii metalelor din subgrupa scandiului (Sc_2O_3, Y_2O_3 și La_2O_3) precum și oxizii lantanidelor (Ln_2O_3) și actinidelor în starea de oxidare (III). Printre oxizii cu caracter bazic se numără și oxizii stărilor de oxidare inferioară ale metalelor plurivalente cum sînt: GaO, InO, GeO, Bi_2O_3 sau ai metalelor tranziționale: TiO, VO, CrO, MnO, FeO, CoO, NiO, CuO, CdO, HgO, Cu_2O, Ag_2O, Hg_2O, ZrO_2, HfO_2 și Mn_2O_3.

În general, oxizii metalelor în stările de oxidare superioare au caracter acid, de exemplu: Bi_2O_5, V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5, CrO_3, MoO_3, WO_3, MnO_3, ReO_3, Mn_2O_7, Tc_2O_7, Re_2O_7, RuO_4, OsO_4. În cazul Sb_2O_5 parțial amfoter, predomină caracterul acid. Dintre aceștia, oxizii solubili reacționează cu apa formînd soluții acide, iar cei greu solubili reacționează cu bazele în topitură.

Oxizii amfoteri sînt specifici mai ales stărilor de oxidare intermediare ale metalelor cu o multiplicitate de stări de oxidare și prezintă atît proprietăți ale oxizilor acizi cît și ale celor bazici, de exemplu: VO_2, MoO_2, WO_2, MnO_2, PdO_2, Ta_2O_3 și Cr_2O_3. Uneori singurul oxid cunoscut al metalului este amfoter: BeO, MgO, Al_2O_3 și ZnO, alteori toți oxizii cunoscuți pentru un anumit metal, au proprietăți mai mult sau mai puțin amfotere: SnO, SnO_2, Pb_2O, PbO, PbO_2, Sb_2O_3, Sb_2O_5 (predominant acid). În cîteva cazuri, oxizi chiar în starea maximă de oxidare, prezintă caracter pronunțat amfoter: Ga_2O_3, In_2O_3, GeO_2, Fe_2O_3 și Au_2O_3.

Oxizii salini reprezintă un caz particular de oxizi dubli, în care același metal posedă două stări de oxidare diferite ca în cazul $Fe_3O_4 \sim FeO \cdot Fe_2O_3$, $Co_3O_4 \sim CoO \cdot Co_2O_3$, $Ni_3O_4 \sim NiO \cdot Ni_2O_3$, $Mn_3O_4 \sim MnO \cdot Mn_2O_3$ și $Pb_3O_4 \sim 2PbO \cdot PbO_2$.

Tabela 8–1

Clasificarea după structura tridimensională a principalilor oxizi metalici

Natura legăturilor	*Tipul oxidului*	M : O	*Sistemul cristalin*	*Numele structurii*	*Exemple de oxizi metalici din grupele:*	
					Principale	*Secundare*
Ionice	M_2O	4 : 8	Cubic	Antifluorită	Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O	
	MO	6 : 6	Cubic	NaCl	MgO, CaO, SrO, BaO	
Covalente	M_2O	2 : 4	Cubic	Cuprit	Pb_2O	Cu_2O, Ag_2O
	MO	4 : 4	Cubic	Blendă	BeO	ZnO
		6 : 6	Cubic	NaCl		CdO
		4 : 4	Hexagonal	Würtzită	BeO	ZnO
Covalent-ionice	MO	6 : 6	Cubic	NaCl		SmO, TiO, ZrO, VO, NbO, TaO, MnO, FeO, CoO, NiO, PaO, UO, NpO, PuO, AmO
		4 : 4	Hexagonal	Würtzită		CrO
		4 : 4	Tetragonal			PdO, PtO, CuO
		4 : 4	Monoclin			CuO, AgO, PdO, PtO
Covalent-ionice	M_2O_3	6 : 4	Cubic	Tip *B*-pămînturi-rare; (Tl_2O_3) (rețea de tip CaF_2 cu goluri octaedrice)	Tl_2O_3	Sc_2O_3, Y_2O_3, Pm_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Tb_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3, Er_2O_3, Tm_2O_3, Yb_2O_3, Lu_2O_3, Mn_2O_3, Pu_2O_3, Am_2O_3, Cm_2O_3
		6 : 4	Hexagonal	Tip *A*-pămînturi-rare (La_2O_3)	β-Al_2O_3	La_2O_3, Ce_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3
		6 : 4	Romboedric	Corindon (α-Al_2O_3)	α-Al_2O_3, α-Ga_2O_3, In_2O_3	Ti_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_2, Co_2O_3, Rh_2O_3
			Tetragonal			Mn_2O_3
	MO_2	8 : 4	Cubic	Fluorită (CaF_2)	PoO_2	ZrO_2, HfO_2, CeO_2, PrO_2, ThO_2 PaO_2, UO_2, NpO_2, PuO_2, AmO_2, CmO_2
		6 : 3	Tetragonal	Rutil (TiO_2)	GeO_2, SnO_2, PbO_2	TiO_2, VO_2, NbO_2, CrO_2, MoO_2, WO_2, MnO_2, TcO_2, ReO_2, RuO_2, RhO_2, OsO_2, IrO_2, PtO_2
	MO_3	6 : 3	Cubic	ReO_3		MoO_3, WO_3, MnO_3, ReO_3, β-UO_3

Prin suboxizi se înțeleg compușii săraci în oxigen care au proprietatea de a dismuta spontan sau la încălzire dînd metal și un oxid superior, de exemplu:

$$Hg_2O \overset{\text{La lumină}}{\rightleftharpoons} Hg + HgO \quad (8-1)$$

$$3Au_2O \overset{225\,°C}{\rightleftharpoons} 4Au + Au_2O_3 \quad (8-2)$$

$$2PtO \overset{>400\,°C}{\rightleftharpoons} PtO_2 + Pt \quad (8-3)$$

8.2.1.2. OXIZII METALELOR DIN GRUPELE PRINCIPALE

8.2.1.2.1. Metode de preparare

a) Oxizii metalelor alcaline, cu excepția Li_2O se obțin prin reducerea peroxizilor, azotaților sau hidroxizilor cu metalul alcalin respectiv sau cu cărbune. De exemplu:

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O \quad (8-4)$$

$$Na_2O_2 + C = Na_2O + CO \quad (8-5)$$

$$NaNO_3 + 5Na = 3Na_2O + 1/2N_2 \quad (8-6)$$

b) Elementele alcalino-pămîntoase, litiul, taliul și antimoniul se combină cu oxigenul prin ardere în aer, formînd oxizi corespunzători: Li_2O, BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, Tl_2O, Sb_2O_3, de exemplu:

$$2Li + 1/2O_2 = Li_2O \quad (8-7)$$

$$Be + 1/2O_2 = BeO \quad (8-8)$$

Ceilalți oxizi alcalini nu se pot obține pe această cale, deoarece rezultă peroxizi. Oxizii metalelor din grupele III *A*—VI *A* (Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3, PbO, Bi_2O_3) pot fi preparați prin arderea metalelor în oxigen,

$$2Al + 3/2O_2 = Al_2O_3 \quad (8-9)$$

ori a sulfurilor (PbS, Sb_2S_3, Bi_2S_3):

$$PbS + 3/2O_2 = PbO + SO_2 \quad (8-10)$$

c) Elementele metalice din grupele II *A*—VI *A*, precum și litiul trec în oxizi prin descompunerea termică a hidroxizilor, carbonaților, azotaților sau oxalaților:

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow[-2H_2O]{150\,°C} 2AlOOH \xrightarrow[-H_2O]{500\,°C} \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1200\,°C} \alpha\text{-}Al_2O_3 \quad (8-11)$$

În cazul aluminiului, reacția constituie etapa finală a procedeului Bayer de preparare a aluminei (v. 8.2.6.1.)

$$MCO_3 \rightleftharpoons MO + CO_2;\ M = Mg,\ Ca,\ Sr,\ Ba,\ \ldots \quad (8-12)$$

$$2Ga(NO_3)_3 \rightarrow Ga_2O_3 + 6NO_2 + 3/2O_2 \quad (8-13)$$

$$MgC_2O_4 \rightarrow MgO + CO_2 + CO \quad (8-14)$$

d) Ge, Sn, Pb, Sb şi Bi se transformă în oxizi prin oxidarea metalelor cu acid azotic, ori prin hidroliza unor compuşi în special a halogenurilor:

$$3Ge + 4HNO_3 = 3GeO_2 + 4NO + 2H_2O \qquad (8-15)$$

$$6Sb + 10HNO_3 = 3Sb_2O_5 + 10NO + 5H_2O \qquad (8-16)$$

$$SnCl_4 + 2H_2O \rightleftharpoons SnO_2 + 4HCl \qquad (8-17)$$

$$2SbCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Sb_2O_3 + 6HCl \qquad (8-18)$$

e) Oxizii inferiori ai metalelor din grupele III *A*—VI *A* se prepară şi prin reducerea oxizilor superiori cu metalul corespunzător, hidrogen sau cu monoxid de carbon la încălzire:

$$GeO_2 + Ge = 2GeO \qquad (8-19)$$

$$Ga_2O_3 + H_2 \xrightarrow{730-830\,°C} 2GaO + H_2O \qquad (8-20)$$

8.2.1.2.2. Proprietăţi

Metalele din grupele principale, formează oxizi de tipul: M_2O, MO, M_2O_3, MO_2, M_2O_5 şi MO_3.

Oxizi de tipul M_2O; M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Pb.

Oxizii metalelor alcaline, sînt substanţe cristaline cu reţele ionice de tipul antifluoritei (fig. 2—18), *în care ionii de O^{2-}, alcătuiesc o reţea cubică cu feţe centrate, iar cationii M^+ ocupă golurile tetraedrice,* reţeaua Cs_2O fiind o reţea romboedrică stratificată de tipul $CdCl_2$. Culoarea lor se intensifică în grupă de la alb (Li_2O, Na_2O) la alb-gălbui (K_2O), galben-portocaliu (Rb_2O) pînă la roşu-portocaliu (Cs_2O) (tabela 8—2). Prin încălzire la 400°C oxizii metalelor alcaline trec în peroxizi, oxidul de sodiu sublimează la 1274°C, iar în atmosferă de hidrogen rezultă un amestec de hidrură şi hidroxid:

$$2M_2O \xrightarrow{400\,°C} M_2O_2 + 2M \qquad (8-21)$$

$$M_2O + H_2 \xrightarrow{180\,°C} MH + MOH \qquad (8-22)$$

Spre deosebire de Li_2O puţin sensibil la acţiunea apei, ceilalţi oxizi din grupa I *A* reacţionează energic transformîndu-se în hidroxizi:

$$M_2O + H_2O = 2MOH \qquad (8-23)$$

Oxizii metalelor alcaline absorb energic dioxidul de carbon şi amoniacul:

$$M_2O + CO_2 = M_2CO_3 \qquad (8-24)$$

$$M_2O + NH_3 = MOH + MNH_2 \qquad (8-25)$$

Tl_2O pulbere neagră higroscopică sublimează prin încălzire la 600°,C iar din punct de vedere chimic fiind un oxid bazic reacţionează cu apa, formînd TlOH, la fel de puternic ca hidroxizii alcalini.

Pb_2O este o substanţă cristalină neagră, cu reţea de tip cuprit (fig. 2—23), solubil în acizi şi hidroxizi alcalini, deci amfoter.

Tabela 8–2

Oxizi de tipul M_2O ai metalelor din grupele principale

Compusul	*Forma cristalină, (tipul), aspect*	*Culoarea*	*Densitatea* g/cm³	*Punctul de topire,* °C *și comportarea la încălzire*
Li_2O	Cubică (antifluorită)	Albă	2,01	1700, Sublimează
Na_2O	Cubică (antifluorită)	Albă-cenușie	2,27	Sublimează la 1275
K_2O	Cubică (antifluorită)	Alb-gălbuie	2,32	
Rb_2O	Cubică (antifluorită)	Galben-portocalie	3,72	Se descompune la 400
Cs_2O	Romboedrică ($CdCl_2$)	Roșie-portocalie	4,36	Se descompune între 360–400
Ga_2O	Pulbere	Brună-neagră	4,77	660. Sublimează
Tl_2O	Pulbere	Neagră	—	300. Sublimează la 600
Pb_2O	Cubică (cuprit)	Neagră	8,34	Se descompune la 375

Oxizi de tipul MO

Elementele din grupa II *A*, precum și Ga, In, Ge, Sn, Pb, Bi și Po în starea de oxidare (II) formează oxizi de tipul MO.

Oxizii metalelor alcalino-pămîntoase cu excepția BeO, sînt substanțe cristaline alb-incolore, cu rețea de tipul NaCl (fig. 2–16), BaO putînd fi și hexagonal (tabela 8–3). Oxidul de beriliu are o rețea covalentă cu structură hexagonală de tipul würtzitei (fig. 2–21). În opoziție cu oxizii de beriliu și magneziu, în mare măsură polimeri cu caracter amfoter, ușor solubili în acizi și hidroxizi alcalini, ceilalți oxizi de tipul MO din grupa II *A*, au caracter bazic, ce se accentuează pe măsura trecerii de la CaO la BaO, reacția cu apa fiind însoțită de absorbție de căldură și formare de hidroxizi foarte caustici, solubilitatea lor variind în același sens:

$$MO + H_2O = M(OH)_2\,;\ M = Ca,\ Sr,\ Ba \qquad (8-26)$$

Foarte higroscopici și luminiscenți SrO și BaO se dizolvă ușor în acizi minerali. Oxizii metalelor alcalino-pămîntoase constituie excelente substanțe refractare, avînd puncte de topire înalte cuprinse între 1923°—2800°C. Topiți cu oxizii metalelor trivalente (Al, Ga, In, Fe, Co, Ni, Rh, Ir) rezultă oxizi metalici dubli de tipul *spinelilor* $M^{II}M_2^{III}O_4$.

Tabela 8–3

Oxizi de tipul MO ai metalelor din grupele principale

Compusul	*Forma cristalină (tipul)*	*Culoarea*	*Densitatea* g/cm³	*Punctul de topire,* °C *și comportarea la încălzire*
BeO	Hexagonală (würtzită)	Albă-incoloră	3,01	2530
MgO	Cubică (NaCl)	Albă-incoloră	3,58	2800
CaO	Cubică (NaCl)	Incoloră	3,34	2580
SrO	Cubică (NaCl)	Cenușiu-albă	4,7	2430
BaO	Cubică (NaCl) Hexagonală	Albă incoloră	5,32	1923
GeO	Pulbere cristalină	Neagră		La 500° disproporționează și sublimează la 710°
SnO	Tetragonală, Cubică	Neagră	6,44	Se descompune la 700–950
PbO	β-Tetragonală α-Rombică	Roșie (litarga) galbenă (masicotul)	9,53 8,0	Se descompune la 2075 în Pb + O_2

GeO, SnO, BiO și PoO de culoare neagră, aparțin substanțelor cristaline pulverulente, GeO avînd proprietatea de a disproporționa în GeO_2 și Ge prin încălzire la 500°C în aer și sublimează la 710°C:

$$2GeO \overset{500°C}{\rightleftharpoons} GeO_2 + Ge \qquad (8-27)$$

Oxizii de staniu și de plumb se prezintă în cîte două varietăți cristaline: PbO *(litarga)* roșie cu rețea tetragonală, PbO *(masicotul)* galben cu rețea rombică și SnO tetragonal sau cubic de culoare neagră. Varietățile tetragonale au structuri stratificate alcătuite din straturi de atomi metalici situate între straturi de oxigen și invers, rezultînd o simetrie hexagonală cu atomii metalici legați de patru atomi de oxigen. Oxidul de staniu hidratat ($6SnO \cdot 2H_2O$) se evidențiază printr-o structură de tip cușcă (fig. 11–103).

GaO, InO și GeO au caracter bazic, iar SnO și PbO amfoter, fiind ușor solubili în acizi și hidroxizi alcalini, greu solubili în apă.

$$MO + 2\,KOH + H_2O = K_2[M(OH)_4];\; M = Sn, Pb \qquad (8-28)$$

Încălziți în atmosferă de hidrogen molecular GeO, SnO și PbO se reduc la metal:

$$MO + H_2 \xrightarrow{183°C} M + H_2O;\; M = Ge, Sn, Pb \qquad (8-29)$$

Tabela 8—4

Oxizi de tipul M_2O_3 ai metalelor din grupele principale

Compusul	*Forma cristalină, (tipul), aspect*	*Culoarea*	*Densitatea* g/cm³	*Punctul de topire* °C *și comportarea la încălzire*
α-Al_2O_3	Romboedrică (corindon)	Incoloră	3,97	2015
β-Al_2O_3	Hexagonală	Incoloră	3,5—3,9	2015
γ-Al_2O_3	Cubică	Albă-incoloră	3,5	2015
Ga_2O_3	Monoclină α-Romboedrică (corindon)	Albă-incoloră	6,48 5,88	600 1 900
In_2O_3	α-Romboedrică (corindon) Cubică	Galbenă Galbenă	7,17 7,17	Se descompune la 850 °C
Tl_2O_3	Hexagonală Cubică	Cubică	9,65	717 1 900
$(Sb_2O_3)_n$ Sb_4O_6	Rombică (moleculară) în lanțuri duble Cubică	Albă-incoloră ca zăpada	5,2 5,7	656 656
Bi_2O_3	Cubică Tetragonală	Galbenă brună	8,9 8,5	820 850
Pb_2O_3	Pulbere amorfă	Galben-portocalie		Se descompune la 370 °C

Oxizi de tipul M_2O_3;

În această grupă se includ alături de trioxizii dimetalici ai Al, Ga, In, Tl și cei de Sb și Bi.

În general, oxizii de tipul M_2O_3 *cristalizează în rețele covalent-ionice constituite din grupe moleculare*. În particular, trioxidul de dialuminiu prezintă trei modificații cristaline incolore: α-Al_2O_3 cu rețea romboedrică de tip corindon (fig. 2—22), γ-Al_2O_3 cubic și β-Al_2O_3 hexagonal. Ga_2O_3 are două modificații cristaline incolore: una romboedrică de tip corindon și alta monoclină. In_2O_3 și Tl_2O_3 de asemenea sînt dimorfi (tabela 8—4). Trioxidul de diantimoniu, cristale albe ca zăpada, în realitate un polimer $(Sb_2O_3)_n$ structural aparține rețelelor moleculare alcătuite din lanțuri duble infinite (fig. 2—38). Cele două modificații ale Bi_2O_3 una galbenă cubică și alta tetragonală, se caracterizează prin posibilitatea de a separa hidrați de tipul: $Bi_2O_3 \cdot H_2O$ și $Bi_2O_3 \cdot 3H_2O$ ce se pot scrie sub forma de BiO(OH) respectiv $Bi(OH)_3$.

Oxizii de aluminiu şi galiu se încadrează în rîndul substanţelor greu fuzibile, avînd puncte de topire ridicate (2015° şi 1900°C). Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3 şi Sb_2O_3 se dizolvă în baze şi acizi datorită caracterului amfoter:

$$M_2O_3 + 2NaOH + 7H_2O = 2Na[M(OH)_4(H_2O)_2];\ M = Al,\ Ga,\ In \tag{8-30}$$

$$Sb_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Sb(OH)_4] \tag{8-31}$$

$$M_2O_3 + 6HCl = 2MCl_3 + 3H_2O;\ M = Al,\ Ga,\ In \tag{8-32}$$

$$Sb_2O_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2SbCl_3 + 3H_2O \tag{8-33}$$

Bi_2O_3 avînd caracter bazic se dizolvă numai în acizi. Al_2O_3, Ga_2O_3 şi In_2O_3 prin topire cu oxizi metalici divalenţi se utilizează la sinteza *spinelilor* de tipul $M_2^{III}M^{II}O_4$

Oxizi de tipul MO_2; M = Ge, Sn, Pb, Bi, Po

Dioxizii de Ge, Sn şi Pb, substanţe solide incolore (tabela 8—5), ultimul colorat în brun-negru, *cristalizează în reţele pătratice de tip rutil* (fig. 2—19) *cu legături covalent-ionice*, izomorfe cu TiO_2, şi MnO_2 dioxidul de Ge putînd fi şi hexagonal. Puţin solubili în apă, aceşti dioxizi se dizolvă în acizi şi hidroxizi alcalini datorită caracterului amfoter:

Tabela 8—5

Oxizi de tipul MO_2 ai metalelor din grupele principale

Compusul	*Forma cristalină (tipul), aspect*	*Culoarea*	*Densitatea g/cm³*	*Punctul de topire, °C şi comportaeea la încălzire*
GeO_2	Hexagonal Tetragonal (rutil)	Incolor Incolor	4,70 6,23	1115 1086
SnO_2	Tetragonal (rutil)	Alb-incolor	6,95	Se descompune la 1127.
PbO_2	Tetragonal (rutil)	Brun-negru	9,37	Se descompune la 290
Bi_2O_4	Pulbere amorfă	Galben-brună	5,6	Se descompune la 300
PoO_2	Tetragonal Cubic	Galbenă Galbenă		

$$MO_2 + 4HCl \rightleftharpoons MCl_4 + 2H_2O;\ M = Ge,\ Pb \tag{8-34}$$

$$SnO_2 + 6HCl \rightleftharpoons H_2[SnCl_6] + 2H_2O \tag{8-35}$$

$$MO_2 + 2NaOH \rightleftharpoons Na_2MO_3 + H_2O;\ M = Ge,\ Sn \tag{8-36}$$

$$PbO_2 + 2KOH + 2H_2O \rightleftharpoons K_2[Pb(OH)_6] \tag{8-37}$$

Prin topirea în proporţii stoechiometrice a GeO_2, SnO_2 şi PbO_2 cu oxizi, carbonaţi sau hidroxizi ai unor metale, în special alcaline se obţin *metagermanaţi* ($M^I_2GeO_3$), *stanaţi* ($M^I_2SnO_3$ sau $M^{II}_2SnO_4$) cu structură spinelică şi *plumbaţi* ($M^{II}PbO_3$ sau $M^{II}_2PbO_4$).

SnO_2 şi PbO_2 reacţionează cu soluţiile de hidroxizi alcalini dînd *hexahidroxostanaţi* şi *hexahidroxoplumbaţi* de forma: $M^I_2[M(OH)_6]$ unde $M = Sn, Pb$.

Dioxizii de Ge şi Sn separă hidraţi solubili în apă cu caracter amfoter:

$$GeO_2 \cdot 2H_2O \equiv \underset{\substack{\textit{Acid}\\ \textit{ortogermanic}}}{Ge(OH)_4} \rightleftharpoons \underset{\substack{\textit{Acid}\\ \textit{metagermanic}}}{GeO_3^{2-}} + 2H^+ + H_2O \qquad (8-38)$$

$$SnO_2 \cdot 2H_2O \equiv Sn(OH)_4 + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + \underset{\substack{\textit{Acid}\\ \textit{hexahidroxostanic}}}{[Sn(OH)_6]^{2-}} \qquad (8-39)$$

BiO_2 se prezintă sub forma unui dimer (Bi_2O_4), pulbere galben-brună, stabilă în aer ce se descompune la 300 °C. PoO_2 apare în două modificaţii cristaline de culoare galbenă, una tetragonală, alta cubică centrată.

Oxizi de tipul M_2O_5; $M = Sb, Bi$

Pentaoxizii de diantimoniu si dibismut, dimerizează (Sb_4O_{10} şi Bi_4O_{10}) *sub forma unor pulberi* colorate în galben, respectiv roşu-închis, ce se descompun la cald în oxizii inferiori:

$$Sb_2O_5 \xrightarrow{350°-400°C} Sb_2O_3 + O_2 \qquad (8-40)$$

$$Bi_2O_5 \xrightarrow[-1/2O_2]{250°C} 2BiO_2 \xrightarrow[-1/2O_2]{300°C} Bi_2O_3 \qquad (8-41)$$

Din punct de vedere chimic, Sb_2O_5 are caracter predominant acid şi reacţionează cu apa trecînd în acid hexahidroxoantimonic:

$$Sb_2O_5 + 7H_2O \rightleftharpoons 2H[Sb(OH)_6] \qquad (8-42)$$

Totodată se dizolvă în HCl şi hidroxizi alcalini:

$$Sb_2O_5 + 12HCl \rightleftharpoons 2H[SbCl_6] + 5H_2O \qquad (8-43)$$

$$Sb_2O_5 + 2KOH + 5H_2O \rightleftharpoons 2K[Sb(OH)_6] \qquad (8-44)$$

Bi_2O_5 are proprietăţi acide şi este cunoscut mai ales sub formă de hidraţi $Bi_2O_5 \cdot H_2O \sim 2HBiO_3$, $Bi_2O_5 \cdot 2H_2O$ şi $Bi_2O_5 \cdot 3H_2O$.

8.2.1.3. OXIZII METALELOR DIN SUBGRUPE

8.2.1.3.1. Metode de preparare

a) Oxizii elementelor din subgrupe în treptele de oxidare superioare, de obicei se obţin prin arderea pulberilor metalice în oxigen:

$$2Sc + 3/2O_2 = Sc_2O_3 \qquad (8-45)$$

Pe această cale se prepară Y_2O_3, La_2O_3, TiO_2, ZrO_2, HfO_2, V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5, Cr_2O_3, MoO_2, WO_3, ReO_2, RuO_2, OsO_4, IrO_2, PdO, PtO, CuO, ZnO, CdO şi HgO. Totodată aceşti oxizi se pot obţine şi prin încălzirea celor inferiori:

$$6\ FeO \xrightarrow{3/2O_2} 3Fe_2O_3 \xrightarrow{-1/2O_2} 2Fe_3O_4 \qquad (8-46)$$

$$6CoO \xrightarrow{3/2O_2} 3Co_2O_3 \xrightarrow{-1/2O_2} 2Co_3O_4 \qquad (8-47)$$

$$6MnO_2 \xrightarrow[-3/2O_2]{580°-620°C} 3Mn_2O_3 \xrightarrow[-1/2O_2]{950°-1100°C} 2Mn_3O_4 \qquad (8-48)$$

b) Sinteza oxizilor inferiori, se realizează frecvent prin reducerea oxizilor superiori cu metalul respectiv, cu hidrogen sau cărbune la temperaturi ridicate (1 000°—1500°C):

$$TiO_2 + Ti \xrightarrow{1550°C} 2TiO \qquad (8-49)$$

$$WO_3 + H_2 \xrightarrow{1\,000°C} WO_2 + H_2O \qquad (8-50)$$

$$2TiO_2 + C \rightarrow Ti_2O_3 + CO \qquad (8-51)$$

c) Descompunerea termică a combinaţiilor, în special a hidroxizilor, carbonaţilor şi azotaţilor, ori prăjirea sulfurilor (3—22) pot fi utilizate la obţinerea unui mare număr de oxizi metalici. De exemplu:

$$Co(OH)_2 \xrightarrow{200°C} CoO + H_2O \qquad (8-52)$$

$$FeCO_3 \rightleftharpoons FeO + CO_2 \qquad (8-53)$$

$$2AuO(OH) \xrightarrow{140°-150°C} Au_2O_3 + H_2O \qquad (8-54)$$

$$Mn(NO_3)_2 \rightarrow MnO_2 + 2NO_2 \qquad (8-55)$$

d) Oxizii din familia platinei şi cei de argint, aur şi mercur, rezultă din fierberea sau topirea unor combinaţii corespunzătoare cu hidroxizi alcalini:

$$K_2[MCl_6] + 4NaOH = MO_2 + 2KCl + 4NaCl + 2H_2O \qquad (8-56)$$

$$M = Os,\ Rh,\ Pd,\ Pt$$

$$2AgNO_3 + 2KOH = Ag_2O + 2KNO_3 + H_2O \qquad (8-57)$$

$$2AuCl + 2KOH = Au_2O + 2KCl + H_2O \qquad (8-58)$$

$$HgCl_2 + 2KOH = HgO + 2KCl + H_2O \qquad (8-59)$$

e) O altă cale de sinteză a unor oxizi metalici, este hidroliza unor compuşi prin fierbere cu apă:

$$TiCl_4 + 2H_2O \rightleftharpoons TiO_2 + 4HCl \qquad (8-60)$$

$$Hg(NO_3)_2 + H_2O \rightleftharpoons HgO + 2HNO_3 \qquad (8-61)$$

8.2.1.3.2. Proprietăţi

Oxizi de tipul M_2O; M = Cu, Ag, Au, Cd, Hg

Dintre aceşti suboxizi cei de cupru şi argint cristalizează în reţele cubice de tip cuprit (fig. 2—23) fiind coloraţi în roşu-brun şi brun-negru, iar ceilalţi se prezintă sub formă de pulberi mai ales amorfe de culoare violetă (Au_2O) respectiv verde-măslinie (Hg_2O), (tabela 8—6).

Tabela 8—6

Oxizi de tipul M_2O ai metalelor tranziţionale

Compusul	*Forma cristalină, (tipul) aspect*	*Culoarea*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C şi comportarea la încălzire*
Cu_2O	Cubică (cuprit)	Roşie-brună	6,0	1235
Ag_2O	Cubică (cuprit)	Brună-neagră	7,14	300 Se descompune la lumină
Au_2O	Pulbere amorfă	Violetă	3,6	160
Hg_2O	Pulbere amorfă	Verde-măslinie	9,8	La lumină disproporţionează

Din punct de vedere chimic, au caracter bazic, solubilitate bună în acizi minerali, fiind insolubili în apă. Cu_2O se dizolvă uşor în amoniac dînd ioni complecşi $[Cu(NH_3)_2]^+$ incolori, iar cu acidul clorhidric ioni $[CuCl_2]^-$, de asemenea, incolori. Prin încălzire Cu_2O se topeşte la 1235 °C fără descompunere, iar ceilalţi oxizi din grupă disproporţionează sau se descompun în elemente:

$$Ag_2O \xrightleftharpoons{\text{Lumină}} 2Ag + 1/2O_2 \tag{8-62}$$

$$Hg_2O \xrightleftharpoons{\text{Lumină}} Hg + HgO \tag{8-63}$$

Oxizi de tipul MO; M = Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Os, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, U, Np, Pu, Am

Majoritatea oxizilor de tip MO cristalizează în reţele de tipul NaCl (fig. 2—16), în rest CrO utilizează o reţea hexagonală de tip würtzită (fig. 2—21), ZnO reţea cubică de tip blendă (fig. 2—20), PdO, PtO şi CuO reţele tetragonale sau monocline fiind dimorfi iar AgO reţea monoclină. Oxidul de mercur, de asemenea dimorf cristalizează fie în reţea rombică constituită din lanţuri infinite, plane în zigzag avînd legăturile O-Hg-O aproximativ coliniare (fig. 2—36), de culoare galbenă, fie în reţea hexagonală alcătuită din lanţuri similare, dar răsucite elicoidal, de culoare roşie. *Oxizii de V, Nb şi Au dimerizează* putînd fi scrişi V_2O_2, Nb_2O_2, Au_2O_2 respectiv $Au[AuO_2]$. Culoarea lor variază în funcţie de subgrupa din care fac parte, de la alb (ZnO la rece, galben la cald) la culori vii

(HgO galben sau roşu), ajungînd la culori închise de la verde (MnO, CoO, NiO), la brun (TiO, CdO, AuO) pînă la negru sau negru-cenuşiu (VO, NbO, TaO, CrO, ReO, FeO, OsO, PdO, PtO, CuO, AgO), aşa cum rezultă din tabela 8–7.

Tabela 8–7

Oxizi ai metalelor tranziţionale, de tipul MO

Compusul	*Forma cristalină, (tipul), aspect*	*Culoarea*	*Densitatea* g/cm³	*Punctul de topire,* °C, *comportarea la încălzire*
TiO	Cubică (NaCl)	Neagră-brună	4,93	1750
VO	Cubică (NaCl)	Neagră-cenuşie	5,75	Se aprinde
NbO	Cubică (NaCl)	Neagră	6,27	
TaO	Cubică (NaCl)	Neagră		
CrO	Hexagonală (würtzită)	Neagră		
MnO	Cubică (NaCl)	Verde	5,43–5,46	1650
ReO	Pulbere	Neagră		
FeO	Cubică (NaCl)	Neagră	5,7	1420
OsO	Pulbere	Neagră-cenuşie		
CoO	Cubică (NaCl)	Verde-brună	5,7	Se descompune la 1800
RhO	Pulbere	Brună-neagră		
NiO	Cubică (NaCl)	Verde	7,45	1990
PbO	Tetragonală Monoclină	Neagră	8,31	Se descompune la 750
PtO	Tetragonală Monoclină	Neagră-cenuşie	14,9	Se descompune la 550
CuO	Tetragonală Monoclină	Neagră-cenuşie	6,40	Se descompune la 1026
AgO	Monoclină	Neagră-cenuşie		
AuO	Pulbere	Brună		
ZnO	Hexagonală (würtzită)	Albă	5,60	Sublimează la 1800
CdO	Cubică (NaCl)	Brună	8,15	Se descompune la 1000
HgO	Rombică (lanţuri în zigzag)	Galbenă	11,14	Se descompune la 500
	Hexagonală (lanţuri elicoidale)	Roşie	11,14	Se descompune la 500

---

* Compuşii lantanidelor şi actinidelor se vor descrie la capitolul XVI.

Oxizii de tipul MO în general au puncte de topire înalte: ZnO (1800 °C), NiO (1990 °C), CoO (1800 °C), MnO (1650 °C), TiO (1750 °C) etc. MnO, NiO, AgO şi FeO (>19 °C) au proprietăţi paramagnetice, FeO (<19 °C), TiO, CuO antiferomagnetice iar oxizii de Hg şi Zn se remarcă prin proprietăţi diamagnetice. Totodată ZnO se caracterizează şi prin proprietăţi semiconductoare, luminiscente şi fotochimice. PdO, PtO, AgO, AuO şi HgO prin încălzire se descompun uşor în elemente:

$$MO \xrightleftharpoons{110^\circ - 877^\circ C} M + 1/2O_2 \qquad (8-64)$$

$$M = Pd,\ Pt,\ Ag,\ Au,\ Hg$$

La cald, FeO este instabil, iar VO disproporţionează:

$$2FeO \xrightarrow{+1/2O_2} Fe_2O_3 \qquad (8-65)$$

$$3VO \rightleftharpoons V_2O_3 + V \qquad (8-66)$$

Cei mai mulţi oxizi din această grupă, insolubili în apă, se dizolvă uşor în acizi diluaţi cu excepţia OsO, RhO şi PdO. Oxidul de niobiu se dizolvă în HF, HCl sau HCl + H_2SO_4, iar oxizii de fier şi cobalt se dovedesc greu solubili în hidroxizi alcalini. În general oxizii de tip MO au caracter bazic pronunţat, mai ales în cazul TiO, VO, CrO, MnO, FeO, CoO, NiO şi HgO, oxidul de zinc fiind amfoter:

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O \qquad (8-67)$$

$$ZnO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] \qquad (8-68)$$

Topiţi cu hidroxizi alcalini sau cu alţi oxizi metalici, rezultă compuşi de tipul $M_2^IMO_2$ sau MAl_2O_4 de exemplu: *cobaltiaţii* (K_2CoO_2), *aluminaţii* ($CoAl_2O_4$), *zincaţii* ($CoZnO_2$), etc.

Oxizi de tipul M_2O_3; M = Sc, Y, La, Ti, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Re, Fe, Co, Rh, Ln

Ti_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Co_2O_3 şi Rh_2O_3 cristalizează în reţele romboedrice de tipul corindonului (fig. 2—22), La_2O_3, Ce_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3 şi Ac_2O_3 în reţele hexagonale speciale denumite tip *A*-pămînturi rare (fig. 8—2), Sc_2O_3, Y_2O_3, Ln_2O_3 unde Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu precum şi Mn_2O_3 cristalizează în reţele cubice speciale denumite tip *B*-pămînturi rare, (tabela 8—8).

Oxizii elementelor din grupa III *B* (Sc_2O_3, Y_2O_3, La_2O_3) şi ai lantanidelor (Ln_2O_3) se prezintă ca substanţe incolore sau colorate în roz-roşietic (Eu_2O_3), gălbui (Sm_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3), verde (Pr_2O_3) ori albastru (Nd_2O_3). Oxizii celorlalte elemente tranziţionale sînt foarte variat coloraţi: Nb_2O_3, Re_2O_3, Co_2O_3, Ni_2O_3 în negru, Ir_2O_3 albastru-negru, Ti_2O_3 verde-negru, Co_2O_3 şi Rh_2O_3 verde, Au_2O_3, Pd_2O_3, Os_2O_3, Mn_2O_3 brun-negru, iar α-Fe_2O_3 roşu-brun.

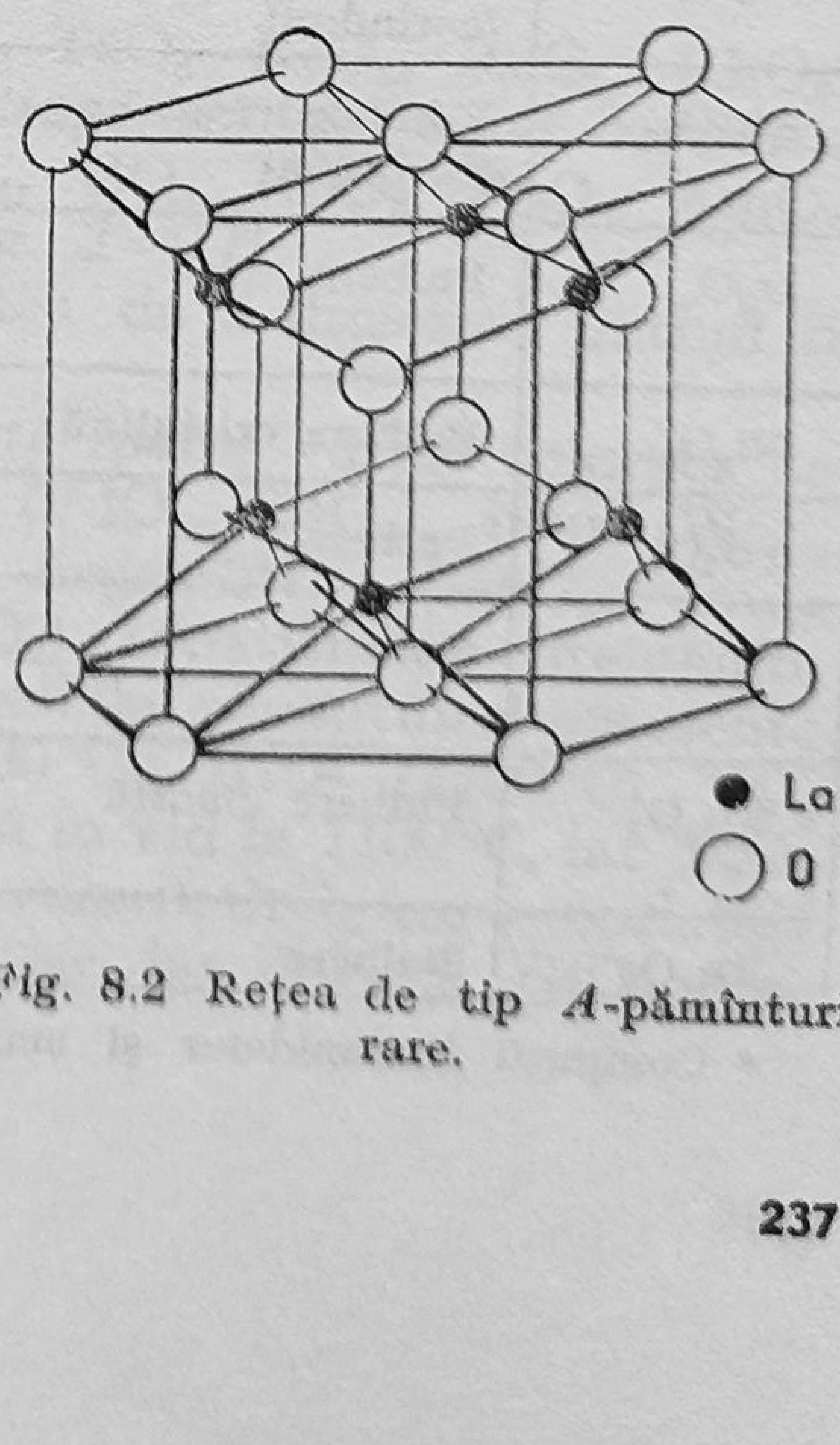


Fig. 8.2 Reţea de tip *A*-pămînturi rare.

Tabela 8–8

Oxizi ai metalelor tranziționale, de tipul M_2O_3

Compusul	*Forma cristalină, (tipul), aspect*	*Culoarea*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C și comportarea la încălzire*
Sc_2O_3	Cubică	Albă-incoloră	3,86	[illegible]
Y_2O_3	Cubică	Incoloră		2917
La_2O_3	Hexagonală	Albă	6,51	2315
Ti_2O_3	Romboedrică (corindon)	Verde-neagră	4,6	2130
V_2O_3	Romboedrică (corindon)	Neagră	4,87	1970
Nb_2O_3	Pulbere	Neagră		1780
Ta_2O_3	Pulbere	Verde		
Cr_2O_3	Romboedrică (corindon)	Verde	5,21	2437
Mo_2O_3	Pulbere	Neagră		
Mn_2O_3	Cubică Tetragonală	Neagră-brună	4,50	1080
Re_2O_3	Pulbere	Neagră		
α-Fe_2O_3	Romboedrică (corindon)	Roșie-brună-neagră	5,24	1565
Os_2O_3	Pulbere	Brună-neagră		Se descompune
Co_2O_3	Romboedrică (corindon)	Neagră-cenușie	5,18	Se descompune la 895
Rh_2O_3	Romboedrică (corindon)	Verde		
Ir_2O_3	Pulbere	Albastră-neagră		Se descompune la 400
Ni_2O_3	Pulbere cristalină	Neagră		
Pd_2O_3	Pulbere	Brună-neagră		Explodează
Au_2O_3	Pulbere	Brună-neagră		Se descompune la 155
Rh_2O_3	Pulbere amorfă	Cenușie		Se descompune la 1150
Ru_2O_3	Pulbere	Albastră-neagră		

---

* Compușii lantanidelor și actinidelor se vor descrie în capitolele respective

Oxizii de Cr (>33 °C), Mn și Fe au proprietăți paramagnetice iar Cr_2O_3 (<33 °C) este feromagnetic. Numeroși oxizi din această grupă se dovedesc a fi substanțe greu fuzibile cu puncte de topire înalte: Cr_2O_3 (2437 °C), Y_2O_3 (2917 °C), La_2O_3 (2315 °C), Ti_2O_3 (2130 °C), Nb_2O_3 (1780 °C), Fe_2O_3 (1565 °C). Duritatea Cr_2O_3 este apropiată de a corindonului.

Din cauza stabilității reduse, la cald oxizii de aur și iridiu se descompun, cel de aur și sub acțiunea îndelungată a luminii:

$$2Ir_2O_3 \xrightarrow{400\,°C} 3IrO_2 + Ir \tag{8-69}$$

$$Au_2O_3 \xrightarrow{155\,°C} 2AuO + 1/2O_2 \tag{8-70}$$

iar prin încălzire Pd_2O_3 explodează. Practic insolubili în apă, oxizii de tipul M_2O_3 se dizolvă ușor în acizi minerali cu excepția celor de Nb, Rh și Pd primul fiind greu solubil chiar și în apă regală. Sc_2O_3, Y_2O_3, La_2O_3, Ln_2O_3 și Nb_2O_3 se solubilizează ușor în acizi minerali, iar Ti_2O_3 și Ir_2O_3 se dizolvă mai ales în H_2SO_4, primul și în acid fluorhidric.

Dacă Y_2O_3 și Ti_2O_3 se dovedesc greu solubili în hidroxizi alcalini, Re_2O_3 disproporționează iar Au_2O_3 amfoter, trece în tetrahidroxoaurat:

$$9\ Re_2O_3 \rightleftharpoons 12\ ReO + 4\ ReO_2 + Re_2O_7 \tag{8-71}$$

$$Au_2O_3 + 2\ KOH + 3\ H_2O = 2\ K[Au(OH)_4] \tag{8-72}$$

La_2O_3 are caracter bazic apropiat de $Ca(OH)_2$ iar Ac_2O_3 și Mn_2O_3 caracter bazic accentuat. Fe_2O_3 se remarcă prin proprietăți slab amfotere fiind mai slab decît $Al(OH)_3$. Oxizii de Ta și Cr se comportă, de asemenea, amfoteri, numai Re_2O_3 prezentînd un caracter slab acid. Totodată menționăm că oxizii de Ta, Cr, Mn și Ni separă hidrați de tipul $Ta_2O_3 \cdot 3H_2O \sim Ta(OH)_3$, $Cr_2O_3 \cdot H_2O \sim CrO(OH)$, $Cr_2O_3 \cdot 3H_2O \sim Cr(OH)_3$, $Mn_2O_3 \cdot H_2O \sim MnO(OH)$ și $Ni_2O_3 \cdot H_2O \sim NiO(OH)$.

Topiți cu oxizi de tipul MO, rezultă compuși cu structură *spinelică* de tipul $M^{II}M_2^{III}O_4$ ca de exemplu: $M^{II}Cr_2O_4$, $M^{II}Mn_2O_4$, $M^{II}Fe_2O_4$, $M^{II}Co_2O_4$ unde M^{II} = Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Cu, ...

Oxizi de tipul MO_2; M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Ru, Os, Pd, Pt, Ce, Th, U, Np, Pu, Am, Cm.

TiO_2, VO_2, NbO_2, CrO_2, MoO_2, WO_2, MnO_2, TcO_2, ReO_2, RuO_2, RhO_2, OsO_2, IrO_2 și PdO_2 *cristalizează în rețele tetragonale de tipul rutilului* (fig. 2—19) iar ZrO_2, HfO_2, CeO_2, PrO_2, ThO_2, UO_2, NpO_2, PuO_2, AmO_2 și CmO_2 *în rețele cubice de tipul fluoritei* (fig. 2—17).
Compușii de vanadiu și tantal au proprietatea de a dimeriza putînd fi scriși V_2O_4 și Ta_2O_4.

Dioxizii metalelor tranziționale sînt substanțe foarte variat colorate de la alb-incolor (TiO_2, ZrO_2, HfO_2) la roșu-brun (PdO_2, OsO_2), brun (WO_2, TaO_2), albastru-închis (VO_2, RuO_2) pînă la negru-brun (MnO_2, TcO_2, ReO_2, sau negru (NbO_2, CrO_2, IrO_2, RhO_2, PtO_2). Dioxizii elementelor din grupele IV*B*—VI*B* aparțin substanțelor greu fuzibile, constituind excelente materiale refractare: TiO_2 (1640 °C), ZrO_2 (2700 °C), HfO_2 (2790 °C), VO_2 (1967 °C), WO_2 (1600 °C). MoO_2 și WO_2 sublimează în vid la 1100 °C, iar TcO_2 distilă la 900°—1100 °C în opoziție cu ReO_2 nevolatil, CrO_2 are proprietăți feromagnetice, MoO_2, MnO_2 și ReO_2 paramagnetice, iar ZrO_2 și HfO_2 diamagnetice. (tabela 8—9).

Tabela 8–9

Oxizi ai metalelor tranziţionale de tipul MO_2

Compusul	*Forma cristalină, (tipul), aspect*	*Culoarea*	*Densitatea g/cm³*	*Punctul de topire, °C şi comportarea la încălzire*
TiO_2	Rombică (brookit) Tetragonală (anatas) Tetragonală (rutil)	Albă Albă Albă	4,17 3,84 4,26	1640
ZrO_2	Cubică (fluorită)	Albă-incoloră	5,6	2700
HfO_2	Cubică (fluorită)	Albă		2790
VO_2	Tetragonală (rutil)	Albastră-închis	4,33	1967
NbO_2	Tetragonală (rutil)	Neagră		
TaO_2	Pulbere	Brună		
CrO_2	Tetragonală (rutil)	Neagră		300
MnO_2	Tetragonală (rutil)	Brună-neagră	5,02	535
TcO_2	Tetragonală (rutil)	Neagră-brună		Distilă la 900–1000
ReO_2	Tetragonală (rutil)	Brună-neagră		
RuO_2	Tetragonală (rutil)	Albastră-închisă	6,97	Se descompune la 955
OsO_2	Tetragonală (rutil)	Roşie-brună	7,91	Se descompune la 650
RhO_2	Tetragonală (rutil)	Neagră		
IrO_2	Tetragonală (rutil)	Neagră		
PdO_2	Tetragonală (rutil)	Roşie-brună		
PtO_2	Tetragonală (rutil)	Neagră		
MoO_2	Tetragonală (rutil)	Brună-violet		Sublimează la 1100
WO_2	Tetragonală (rutil)	Brună	12,11	1600

---

* Compuşii lantanidelor şi actinidelor se vor descrie în capitolele respective

Majoritatea dioxizilor sînt substanţe insolubile în apă şi acizi. ZrO_2 şi HfO_2 au caracter bazic iar VO_2, MoO_2, WO_2, MnO_2, PdO_2 şi PtO_2 manifestă caracter amfoter. De exemplu:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O \tag{8—73}$$

$$MnO_2 + 2NaOH = \underset{\textit{Manganit}}{Na_2MnO_3} + H_2O \tag{8—74}$$

Topiţi cu hidroxizi alcalini se transformă în compuşi oxigenaţi denumiţi *cromaţi* ($M^I_2CrO_4$), *manganiţi* ($M^I_2MnO_3$), *reniţi* ($M^I_2ReO_3$), etc:
De exemplu:

$$ReO_2 + 2KOH = K_2ReO_3 + H_2O \tag{8—75}$$

Dioxizii de Pd şi Pt formează hidraţi: $PdO_2 \cdot 2H_2O$, $PdO_2 \cdot 3H_2O$ şi $PtO_2 \cdot 3H_2O$.

Oxizi de tipul M_2O_5; M = V, Nb, Ta, Mo, Re, Ru

V_2O_5, Nb_2O_5 şi Ta_2O_5 se prezintă sub forma unor substanţe pulverulente sau cristaline cu reţele predominant rombice, Nb_2O_5 şi Ta_2O_5 fiind şi tetragonale, foarte variat colorate în portocaliu (V_2O_5), alb (Nb_2O_5) sau alb-gri (Ta_2O_5), (tabela 8—10).

Tabela 8—10

Oxizi de tipul M_2O_5 ai metalelor tranziţionale

Compusul	*Forma cristalină, (tipul) aspect*	*Culoarea*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C şi comportarea la încălzire*
V_2O_5	Rombică	Portocalie	3,35	690 Se descompune la 1750
Nb_2O_5	α-Rombică β-Tetragonală	Albă Albă	4,47	1520
Ta_2O_5	α-Rombică β-Tetragonală	Albă-gălbuie	8,73	Se descompune la 1877
Mo_2O_5	Pulbere	Albastră-verde		
Re_2O_5	Pulbere	Albastră		
Ru_2O_5	Cristale	Neagră		

Din punct de vedere chimic, au caracter acid, fiind puţin solubili în apă şi acizi cu excepţia V_2O_5 solubil în acizi concentraţi. În topitură reacţionează cu hidroxizii alcalini, rezultînd *vanadaţi*, *niobaţi* sau *tantalaţi* în forme orto-, meta- sau piro-, la tantal cunoscîndu-se şi hexatantalaţi:

Orto	$M^I_3VO_4$	$M^I_3NbO_4 \cdot xH_2O$	$M^I_3TaO_4$
Meta	$M^I_2V_2O_3$	$(M^INbO_3)_n \cdot H_2O$	—
Piro	$M^I_4V_2O_7$	$M^I_4Nb_2O_7$	$M^{II}_2Ta_2O_7$

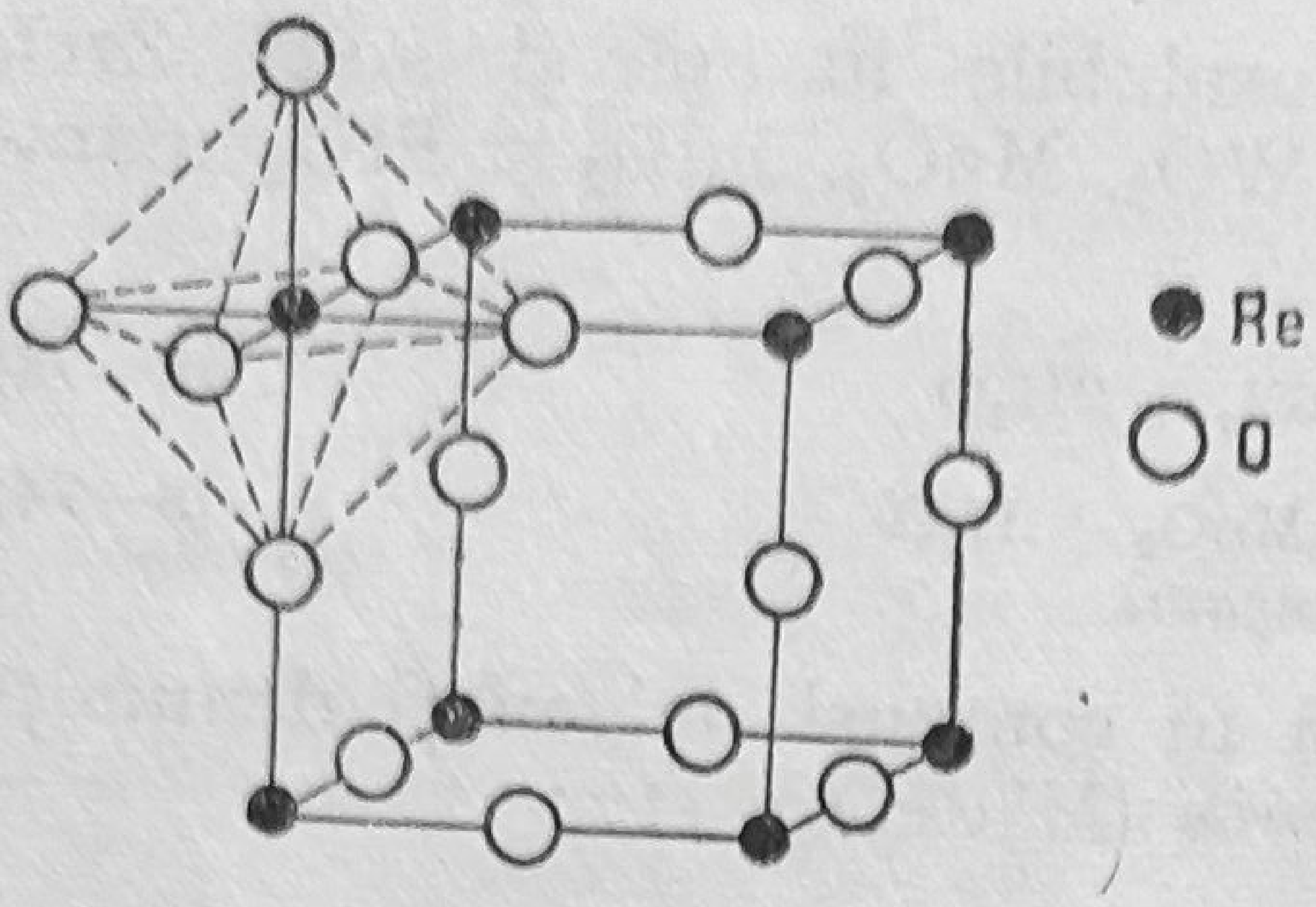


Fig. 8.3 Structura ReO_3.

Oxizi de tipul MO_3; M = Cr, Mo, W, Mn, Re, Pt, U

Trioxizii elementelor din grupa VIB (CrO_3, MoO_3, WO_3) cristalizează în rețele rombice, în cazul CrO_3 existînd de fapt o structură de lanțuri infinite constituite din tetraedre unite prin vîrfuri (fig. 2—41), iar α-MoO_3 prezintă o structură în straturi ortorombice plane. Trioxidul de reniu, structural constă dintr-o rețea cubică, în colțuri fiind dispuși atomii de metal, iar la mijlocul laturilor atomii de oxigen (fig. 8—3). Culoarea lor variază de la alb-gălbui (MoO_3), galben-portocaliu (WO_3) la roșu-strălucitor (MnO_3, ReO_3, PtO_3) (tabela 8—11).

Tabela 8—11

Oxizi de tipul MO_3 ai metalelor tranziționale

Compusul	*Forma cristalină, (tipul) aspect*	*Culoarea, caracteristici*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C și comportarea la încălzire*
CrO_3	Rombică (lanțuri de tetraedre)	Roșie, delicvescent, paramagnetic	2,70	Se descompune la 196
MoO_3	Tetragonală Rombică	Cenușie Albă-gălbuie, paramagnetic	6,47 4,50	Sublimează la 795
WO_3	Rombică Pulbere	Galbenă Portocalie, paramagnetic	7,16	1473 Sublimează la 1370
MnO_3	Pulbere	Roșie, delicvescent		Se descompune la 50
ReO_3	Cubică	Roșie-strălucitoare	6,9—7,4	Se descompune la 400
PtO_3	Pulbere	Roșie-brună		Se descompune
UO_3	Pulbere Cubică	Galbenă-roșie	7,29	

CrO_3, MoO_3, WO_3 și ReO_3 au proprietăți paramagnetice, deosebit de accentuate în cazul ReO_3. Cristalele de MoO_3 posedă proprietăți birefringente iar cele de CrO_3 în aer umed devin delicvescente. Punctele de topire în general sînt ridicate: WO_3 (1473°C), MoO_3 (795°C). Oxizii de molibden și wolfram la încălzire sublimează MoO_3 (790°C) și WO_3 (1370°C), spre deosebire de CrO_3 și MnO_3 cu stabilitate redusă, descompunîndu-se ușor primul la 196°C iar cel din urmă la 50°C:

$$MnO_3 \xrightarrow{50\,°C} MnO_2 + 1/2O_2 \qquad (8-76)$$

Totodată CrO_3 şi MnO_3 se dizolvă uşor în apă, avînd caracter acid:

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4 \tag{8-77}$$

$$3MnO_3 + H_2O = 2HMnO_4 + MnO_2 \tag{8-78}$$

spre deosebire de MoO_3 şi WO_3 tot cu caracter acid, dar greu solubil în apă şi acizi. Prin topire cu hidroxizi alcalini trioxizii amintiţi se transformă în *cromaţi* ($M^I_2CrO_4$), *molibdaţi* ($M^I_2MoO_4$), *wolframaţi* ($M^I_2WO_4$), *manganaţi* ($M^I_2MnO_4$), *renaţi* ($M^I_2ReO_4$), de exemplu:

$$MoO_3 + 2NaOH = Na_2MoO_4 + H_2O \tag{8-79}$$

Oxizi de tipul M_2O_7; $M = Mn, Tc, Re$

Heptaoxizii de ditehneţiu şi direniu sînt substanţe cristaline, galbene, higroscopice cu puncte de topire joase: 119,5 °C şi 220 °C precum şi cu puncte de fierbere nu prea ridicate (310,6° şi 450 °C), Re_2O_7 putînd sublima la 220 °C (tabela 8—12). Din punct de vedere magnetic Tc_2O_7 se comportă diamagnetic, iar Re_2O_7 paramagnetic.

Tabela 8—12

Oxizi de tipul M_2O_7 ai metalelor tranziţionale

Compusul	*Forma cristalină, (tipul) aspect*	*Culoarea, caracteristici*	*Densitatea,* g/cm³	*Punctul de topire,* °C *şi comportarea la încălzire*
Mn_2O_7	Ulei Cristale la −20 °C	Roşu-închis Verde-închis	1,84	Explodează la 70
Tc_2O_7	Cristalin	Galbenă, higroscopic		119,5
Re_2O_7	Hexagonală Pulbere	Brună-galbenă, higroscopic	8,2	220, Sublimează la 450

Heptaoxidul de dimangan la temperatura camerei se prezintă sub forma unui ulei roşu-închis, iar la −20 °C separă cristale colorate în verde-închis. Încălzit la 70 °C, Mn_2O_7 se descompune cu explozie. Heptaoxizii celor trei elemente au caracter acid, iar în contact cu apa formează acizii corespunzători conform reacţiei generale:

$$M_2O_7 + H_2O = 2HMO_4 \tag{8-80}$$

$$M = Mn, Tc, Re$$

Topiţi cu hidroxizi alcalini, se transformă în *permanganaţi* (M^IMnO_4), *pertehnetaţi* (M^ITcO_4) sau *perrenaţi* (M^IReO_4).

Oxizi de tipul MO_4; $M = Ru, Os$

Ruteniul şi osmiul se dovedesc singurele elemente metalice capabile a forma oxizi de tipul MO_4 atingînd starea de oxidare (VIII). Substanţe cristaline, colorate RuO_4 (rombic, galben-auriu), iar OsO_4 (monoclin, galben-deschis), acești tetraoxizi se remarcă prin miros caracteristic și puncte de topire foarte joase (25,5° și 41 °C) fiind volatili chiar la temperatura camerei, fapt pentru care se purifică prin distilare.

Din punct de vedere chimic au caracter acid, iar prin tratare cu hidroxizi alcalini se transformă în *rutenați* ($M^{I}_2RuO_4$) respectiv *osmiați* ($M^{I}_2OsO_4$) cu degajare de oxigen:

$$MO_4 + 2KOH = K_2MO_4 + 1/2O_2 + H_2O \qquad (8-81)$$

$$M = Ru, Os$$

8.2.2. OXIZI DUBLI SAU MICȘTI

Oxizilor dubli sau micști le corespunde formula generală $A_xB_yO_n$ iar din punct de vedere structural, pot fi clasificați în compuși oxidici de tip *ilmenită* (ABO_3), *spinel* (AB_2O_4), *perowschit* (ABO_3), compuși oxidici denumiți *„bronzuri”*, *oxizi dubli cu structură tip NaCl, fluorită, rutil și feritele.*

8.2.2.1. METODE DE PREPARARE

Sinteza oxizilor dubli se poate realiza pe numeroase căi, cele mai importante fiind:

— sinterizarea amestecurilor de oxizi sau de oxizi și carbonați;

— calcinarea produselor rezultate prin precipitarea ionilor metalici sub formă de hidroxizi, carbonați, oxalați, etc.;

— piroliza unor complecși cu adenzi organici;

— descompunerea termică a unor complecși micști cum sînt:

$[Co(NH_3)_6]_2[TiO(C_2O_4)_2]_3$ sau $[CrCl(NH_3)_5]_2[Zr(C_2O_4)_4]$ și alții.

8.2.2.2. OXIZI DUBLI CU STRUCTURA ILMENITICĂ

Compușii oxidici de tipul $A^{2+}B^{4+}O_3$; A^{2+} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, ...; B^{4+} = Ti, adoptă structura titanatului de fier natural $FeTiO_3$-ilmenita, în care ionii de oxigen se găsesc dispuși într-o rețea hexagonală compactă, iar ionii metalici ocupă golurile octaedrice (fig. 8—4).

8.2.2.3. OXIZI DUBLI CU STRUCTURA SPINELICĂ

Oxizii dubli cu structură spinelică, pot fi împărțiți în două grupe mai importante:

Spinelii normali, a căror structură și denumire derivă de la spinelul natural $MgAl_2O_4$, se caracterizează prin faptul că atomii de oxigen constituie o rețea cubică compactă cu fețe centrate, iar golurile tetraedrice sînt ocupate de ionii metalici cu raze mai mici (fig. 8—5). Spinelii normali pot forma

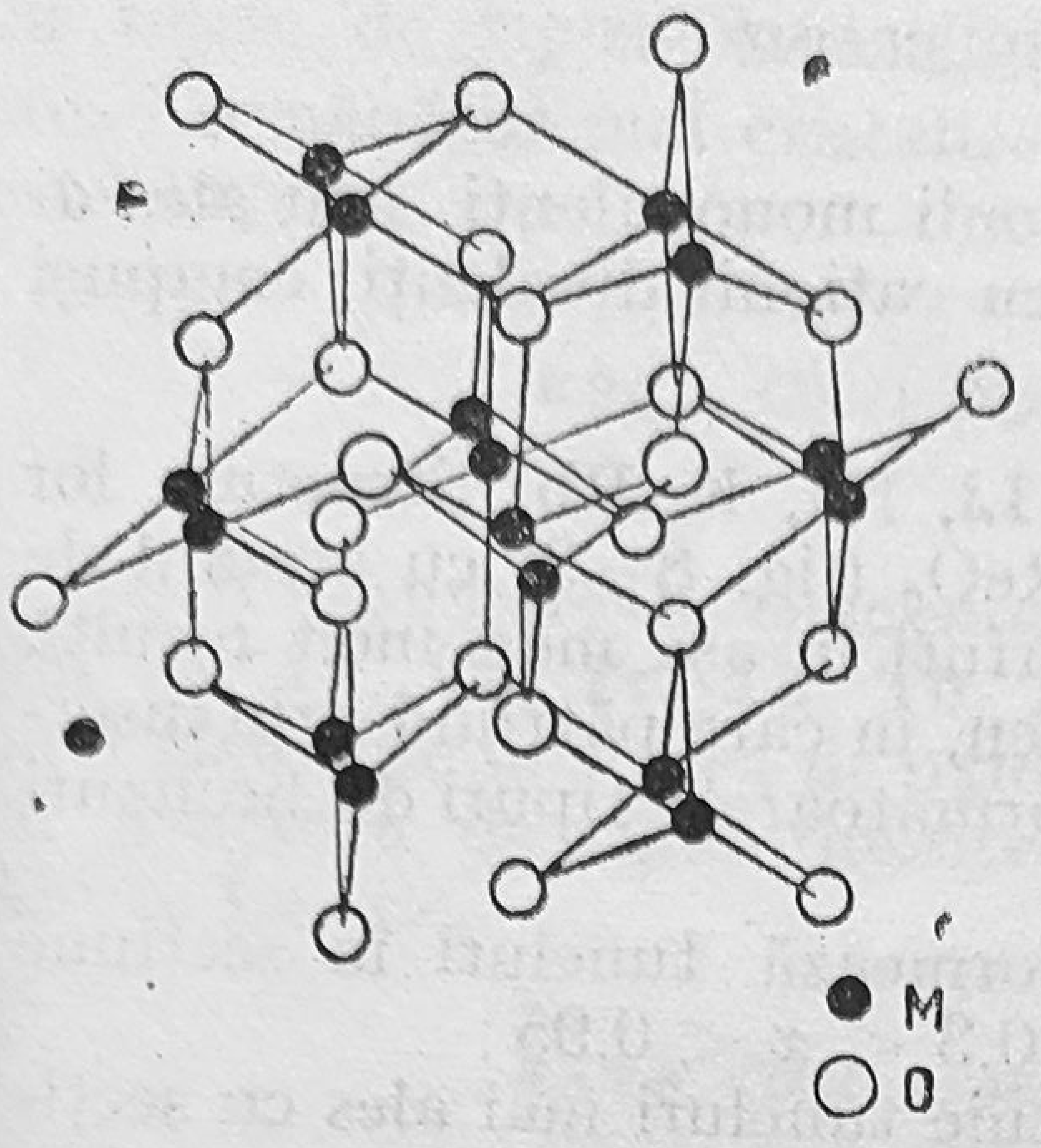


Fig. 8.4 Structura ilmenitei $FeTiO_3$.

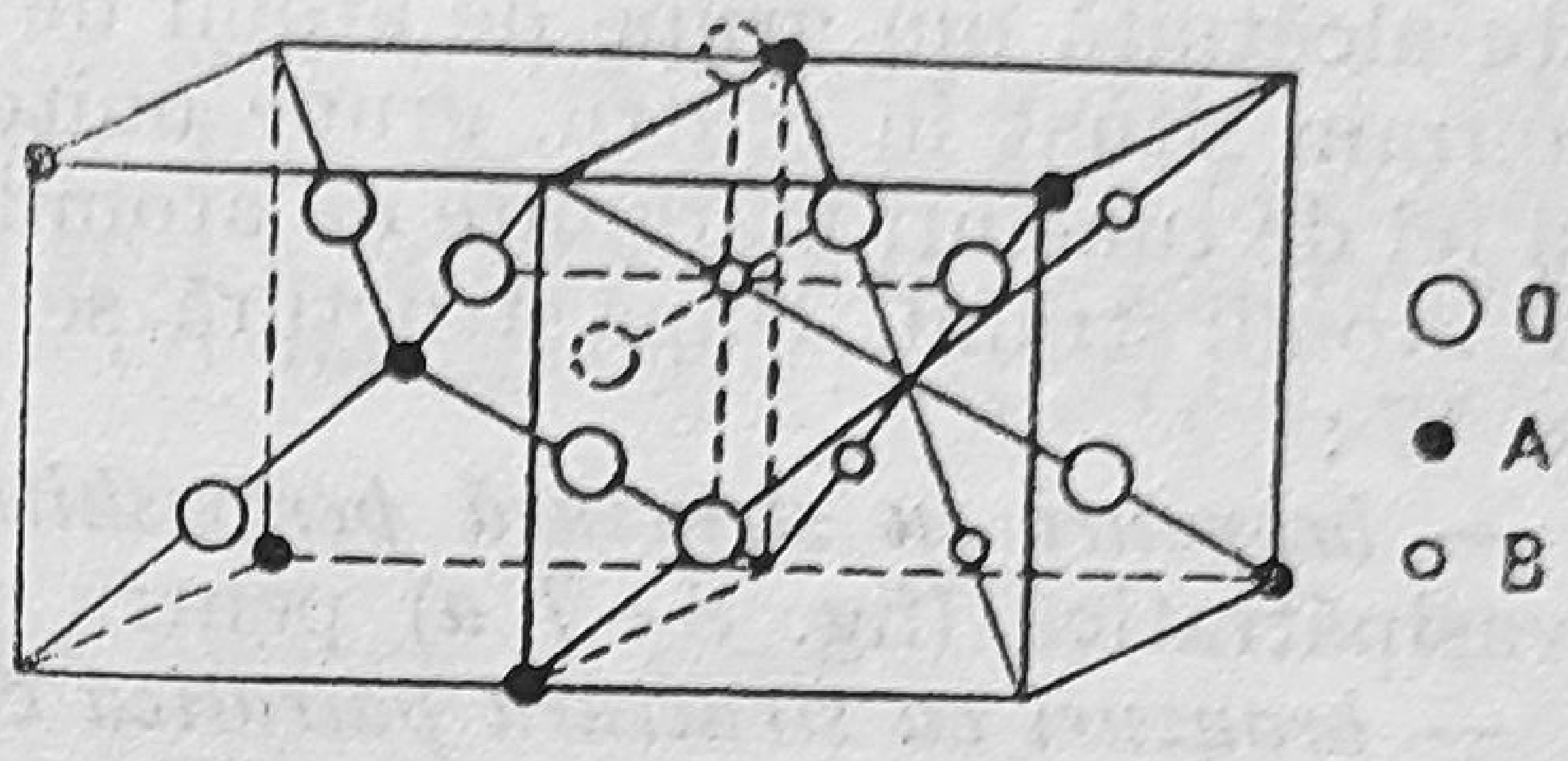


Fig. 8.5 Structura spinelică $MgAl_2O_4$.

compuşi din clasele $A^{2+}B_2^{3+}O_4$, $A^{4+}B_2^{2+}O_4$ şi altele, cei mai importanţi fiind cei din clasa AB_2O_4; $A^{2+} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd$; $B^{3+} = Al, Ga, Cr, Mn, Fe$, de exemplu: $MgAl_2O_4$, $CuCr_2O_4$, etc., din această grupă făcînd parte $Mn_3O_4 \sim (Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4)$ şi $Co_3O_4 \sim (Co^{2+}Co_2^{3+}O_4)$.

Spinelii inverşi cei mai importanţi au formulă generală:

— $B^{3+}(A^{2+}B^{3+})O_4$; $A^{2+} = Mg, Fe, Ni, Cu$; $B^{3+} = Al, Ga, Sb, Fe$, de exemplu: $Ga(MgGa)O_4$, $Fe(MgFe)O_4$, $Fe(CuFe)O_4$, $Al(NiAl)O_4$, $Sb(MgSb)O_4$, precum şi $Fe_3O_4 \sim (Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4)$;

— $A^{2+}(B^{4+}A^{2+})O_4$; $A^{2+} = Mg, Pb, Fe, Co, Zn$; $B^{4+} = Sn, Pb, Ti$, de exemplu: $Zn(TiZn)O_4$, $Fe(TiFe)O_4$, $Co(TiCo)O_4$, $Zn(SnZn)O_4$, $Co(SnCo)O_4$, $Mg(TiMg)O_4$ precum şi $Pb_3O_4 \sim Pb^{2+}(Pb^{4+}Pb^{2+})O_4$.

8.2.2.4. OXIZI DUBLI CU STRUCTURĂ PEROWSKITICĂ

Denumirea acestei clase de oxizi dubli derivă de la *titanatul de calciu natural* $CaTiO_3$ denumit *perowskit*. În reţeaua cubică a perowskitului, ionii de Ti^{4+} ocupă colţurile cubului, ionii de Ca^{2+} se află în centrul cubului iar ionii de O^{2-} sînt situaţi pe mijlocul laturilor cubului, astfel încît fiecare octaedru BO_6 este legat prin colţuri de alţi şase octaedrii similari (fig. 8—6).

Formula generală a lor este ABO_3 fiind cunoscute mai multe subgrupe:

— $ATiO_3$; A = Ca, Sr, Ba, Pb, Zn;

— $AZrO_3$; A = Ca, Sr, Ba, Pb;

— $AHfO_3$ cu A = Sr, Pb; AUO_3; A = Ca, Sr, Ba şi

— $BaThO_3$, $BaSnO_3$. Totodată se mai cunosc compuşi oxidici din clasele $A^{3+}B^{3+}O_3$ şi $A^{+}B^{5+}O_3$.

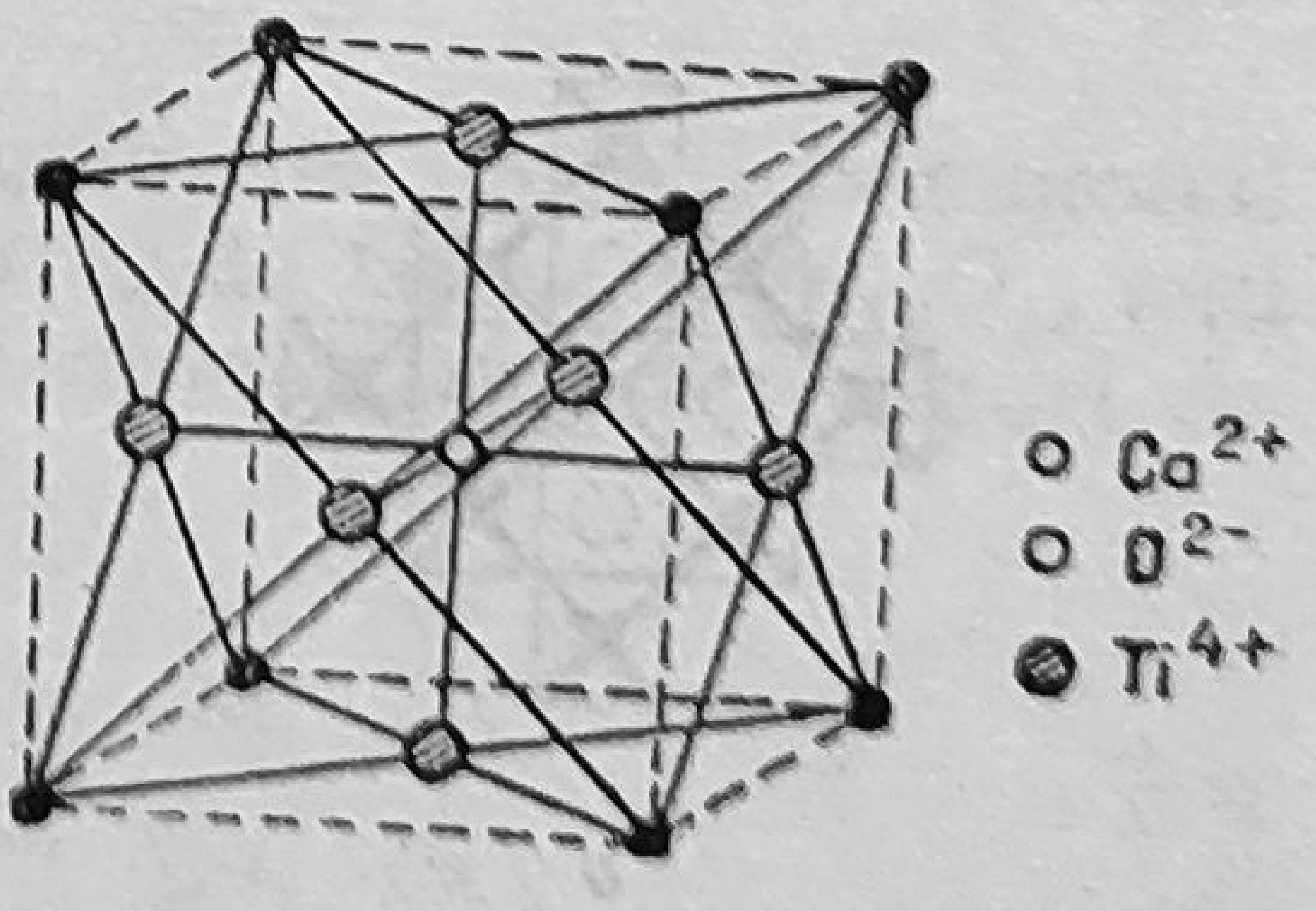


Fig. 8.6 Structura perowskitului $CaTiO_3$.

8.2.2.5. COMPUȘI OXIDICI DENUMIȚI „BRONZURI"

Oxizii de V, Nb, Mo și W formează cu cationii monovalenți, mai ales ai metalelor alcaline, în cazul V și Nb chiar și cu cationii divalenți, compuși oxidici denumiți „bronzuri".

Bronzuri de wolfram de tip A_xWO_3; $A = Li, Na, K, Rb$. Structura lor este alcătuită din grupe de atomi de forma ReO_3 (fig. 8—3) cu atomul de wolfram situat în centru, grupe unite prin vîrfuri în așa mod încît rezultă un fel de tuneluri mărginite de atomii de oxigen, în care pătrund prin inserție atomii străini. După structură se disting următoarele tipuri de bronzuri de W:

— *bronzuri cu structură perowskitică* ce formează tuneluri în secțiune cvasipătratică (fig. 8—7 *a*) pentru valorile $0{,}3 < x < 0{,}95$;

— *bronzuri cu structură pătratică* ce constituie tuneluri mai ales cu secțiune pentagonală, uneori pătrată sau triunghiulară (fig. 8—7 *b*);

— *bronzuri cu structură hexagonală* și tuneluri cu secțiune hexagonală, uneori triunghiulară (fig. 8—7 *c*) pentru valorile $x = 0{,}33$.

Bronzurile de molibden de tipul A_xMoO_3; $A = Li, Na, K, Rb$ se aseamănă cu cele de wolfram.

Bronzurile de vanadiu alcătuiesc o clasă specială de tipul $xA_2O \cdot mV_2O_4 \cdot nV_2O_5$ respectiv $A_xV_m^{4+}V_n^{5+}O_y$; $A = Li, Na, K, Cu(I) Ag,$; $x = 0{,}17 - 1{,}33$; $m = 0{,}01 - 1{,}33$; $n = 1{,}99 - 0{,}67$; $y = 4{,}83 - 5{,}44$ iar $m + n = 2$. Dintre acestea cele mai studiate aparțin sistemelor ternare V_2O_5-A_2O-V_2O_4 cu compoziția $A_xV_x^{4+}V_{2-x}^{5+}O_5$ unde $0 < x \leqslant 1$.

Bronzurile de niobiu de tipul A_xNbO_3; $A = Ba, Sr$ iar $0{,}70 < x < 0{,}95$ precum și cele de tipul $A^{2+}Nb_2O_6$; $A^{2+} = Ca, Sr, Ba, Pb$ se aseamănă cu bronzurile de wolfram. Mulți compuși oxidici de niobiu conțin simultan atît cationi de metale alcaline cît și de metale alcalino-pămîntoase, de exemplu: $A^+A_2^{2+}Nb_5O_{15}$; $A^+ = Li, K$; $A^{2+} = Sr, Ba, Pb$.

8.2.2.6. OXIZI DUBLI CU STRUCTURĂ DE TIPUL NaCl

Ionii metalelor tranziționale cu excepția celor de Pd(II), Pt(II) și Cu(II) formează împreună cu oxizii metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase oxizi de tipul $A_6^{2+}B^{4+}O_8$; $A = Mg, Ca$ iar $B = Mn, Pb$, compuși cristalini

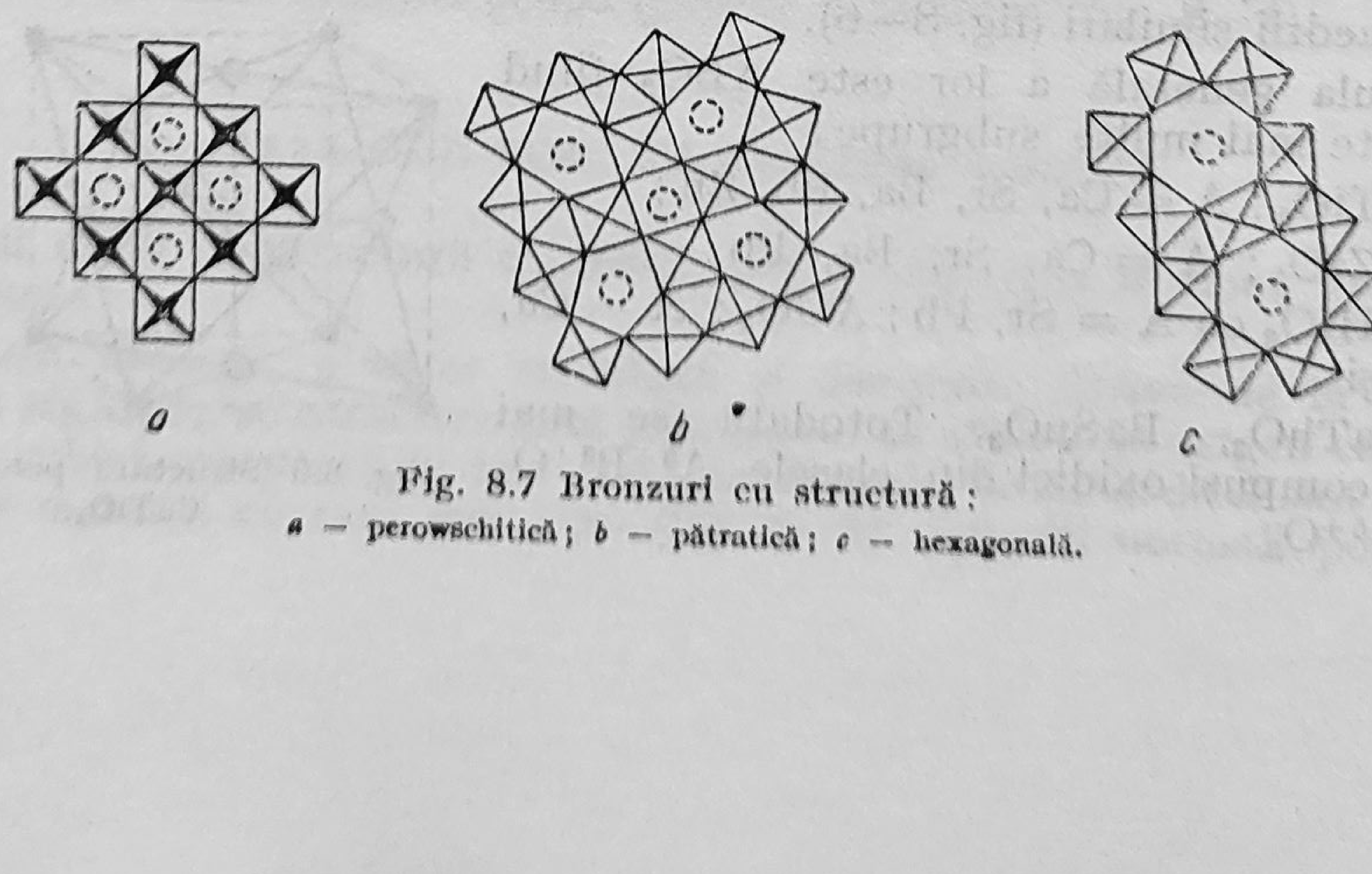


Fig. 8.7 Bronzuri cu structură:
a — perowschitică; *b* — pătratică; *c* — hexagonală.

cu rețele de tipul NaCl (fig. 2—16), de exemplu; Mg_6MnO_8, Ca_6PbO_8, etc. Asemănător mai cristalizează și compușii oxidici de tipul $A_2^{+}BO_3$ cum este Li_2TiO_3.

8.2.2.7. OXIZI DUBLI CU STRUCTURĂ FLUORITICĂ

Oxizii a numeroase elemente tranziționale în starea de oxidare (IV) cum sînt Zr, Hf, Ce, Pr, Tb, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, reacționează cu oxizii unor elemente în starea de oxidare (III) spre a rezulta o clasă de oxizi dubli cu structură de tipul fluoritei (fig. 2—17) de exemplu: $A_2^{3+}Zr_2O_7$ unde $A^{3+} = La, Ce$.

8.2.2.8. OXIZI DUBLI CU STRUCTURĂ DE TIP RUTIL

Un număr important de oxizi dubli prezintă structură de tip rutil (fig. 2—19), dintre care menționăm:

$A^{4+}B^{4+}O_4$; $A^{4+} = Zr, Ce, Th$; $B^{4+} = Zr$

$A^{3+}B^{5+}O_4$; $A^{3+} = Cr, Fe, Rh$; $B^{5+} = Nb, Ta, Sb$

$A^{2+}B_2^{5+}O_6$; $A^{2+} = Mg, Zn, Fe, Co, Ni$; $B^{5+} = Nb, Ta, Sb$

$A^{2+}B^{6+}O_4$; $A^{2+} = Ca, Ba, Pb$; $B^{6+} = Mo, W$

8.2.2.9. FERITELE

Feritele aparțin compușilor oxidici rezultați din combinarea Fe_2O_3 *cu oxidul altui metal, avînd un moment magnetic mare* $\sim 5\mu_B$ putînd fi clasificate după structură în:

— ferite cu structură de tipul $M^{2+}B_2^{3+}O_4$; $M^{2+} = Zn, Cd, Mn$; $B^{3+} = Fe, Cr, Al, Mn$;

— ferite cu structură perowskitică de tipul $M^{3+}B^{3+}O_3$; $B^{3+} = Fe, Cr, Mn, Al$; $M^{3+} = La, Pr, Nd, Gd, Y$ sau de tipul $M^{2+}B^{4+}O_3$; $B^{4+} = Ti, Mn$; $M^{2+} = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$;

— ferite cu structură granitică de tipul $M_3^{3+}Fe_5^{3+}O_{12}$ sau $3M_2^{3+}O_3 \cdot 5Fe_2O_3$; $M^{3+} = Y, Ln$;

— ferite zise ,,hexagonale" în care ionii de oxigen sînt așezați hexagonal compact și parțial în rețele cubice cu fețe centrate, de tipul $MFe_{12}O_{19}$ sau MFe_2O_4; $M = Sr, Ba, Pb$. În prezent se cunosc numeroase alte tipuri de ferite cum ar fi:

$BaM_2^{2+}Fe_{16}O_{27}$; $M^{2+} = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$

$Ba_2M_2^{2+}Fe_{12}O_{22}$; $M^{2+} = Mg, Zn, Co, Ni, Cu$

$Ba_3M_2^{2+}Fe_{24}O_{41}$; $M^{2+} = Mg, Co, Ni, Cu$

8.2.2.10. ÎNTREBUINȚĂRI

Oxizii dubli au o largă aplicare în primul rînd în electronică, sub formă de elemente de memorie, tranzistori, termistori, semiconductori, izolatori, condensatori, etc. De asemenea se utilizează în optică, la generatorii de ultrasunete, în cataliză, la fabricarea coloranţilor şi pigmenţilor, ca materiale refractare, etc. etc.

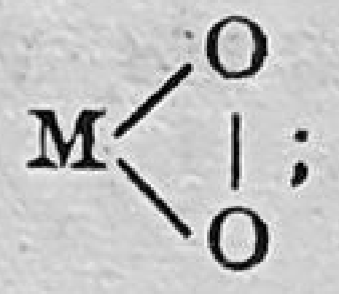
La noi în ţară, printre altele avem o fabrică modernă de ferite la Urziceni.

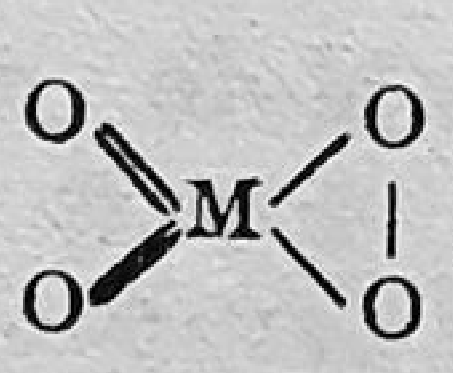
8.2.3. **PEROXIZI METALICI**

8.2.3.1. GENERALITĂȚI

Peroxizii sînt *combinaţii considerate ca derivaţi ai apei oxigenate conţinînd anionul* O_2^{2-} *respectiv gruparea caracteristică „oxo-"* $(O-O)^{2-}$. Elementele grupelor I şi II principale şi secundare cu excepţia Be şi Au, precum şi alte elemente, formează peroxizi (tabela 8—13), ce pot fi încadraţi în următoarele grupe:

— $M^{I}_2O_2$ sau $M-O-O-M$; $M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Hg(I)$;

— $M^{II}O_2$ sau  ; $M = Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Hg(II), Ni, Pb$;

— $M^{VI}O_4$ sau  ; $M = Re, U.$

8.2.3.2. METODE DE PREPARARE A PEROXIZILOR ALCALINI

a) Direct din elemente prin arderea metalelor alcaline în aer sau oxigen uscat:

$$2M + O_2 \xrightarrow{180°-600°C} M_2O_2 \qquad (8-82)$$

$$M = Na,\ K,\ Rb,\ Cs.$$

b) Din acţiunea unui curent de oxigen asupra soluţiilor metalelor alcaline în amoniac lichid la $-50°C$:

$$2M + O_2 \xrightarrow[NH_3\ lichid]{-50°C} M_2O_2;\quad M = Na,\ K,\ Rb,\ Cs \qquad (8-83)$$

c) Încălzirea metalelor alcaline în amestec cu azotat şi hidroxid corespunzător:

$$MNO_3 + 3MOH + 2M = 3M_2O_2 + NH_3 \qquad (8-84)$$

$$M = Li,\ Na,\ K,\ Rb,\ Cs$$

Tabela 8–13

Peroxizi metalici

Compusul	*Forma cristalină, (tipul), aspect*	*Culoarea*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C și comportarea la încălzire*
Li_2O_2	Cristale mici	Albă		
Na_2O_2	Microcristale	Galbenă	2,8	Se descompune la 460
K_2O_2	Cubică	Galbenă	2,18	190
Rb_2O_2	Cubică	Galbenă	3,65	600
Cs_2O_2	Cristale aciculare	Galbenă-deschisă	4,25	400, se descompune la 650
MgO_2	Pulbere	Albă		
CaO_2	Pulbere microcristalină	Albă-strălucitoare		Se descompune la 275
SrO_2	Cubică	Albă	4,56	Se descompune
BaO_2	Hexagonală	Albă-incoloră	4,96	450
Ag_2O_2	Cubică	Neagră-cenușie	7,44	Se descompune la 100
CuO_2	Cristalin	Brună-neagră		
ZnO_2	Pulbere	Albă-gălbuie		
HgO_2	Pulbere	Roșie		
ReO_4	Pulbere cristalină	Galbenă-roșietică	8,4	150
$UO_4 \cdot 2H_2O$	Pulbere cristalină	Albă-gălbuie		Se descompune la 115

d) Peroxidul de litiu se obține din reacția H_2O_2 30% în alcool asupra LiOH:

$$2LiOH + H_2O_2 \xrightarrow[+3H_2O]{Alcool} Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O + H_2 \qquad (8-85)$$

9.2.3.3. METODE DE PREPARARE A PEROXIZILOR METALELOR ALCALINO-PĂMÎNTOASE ȘI A METALELOR DIN SUBGRUPE

a) Tratarea soluțiilor de hidroxizi ai metalelor alcalino-pămîntoase cu H_2O_2 30%:

$$M(OH)_2 + H_2O_2 + 6H_2O = MO_2 \cdot 8H_2O \qquad (8-86)$$

$$M = Ca,\ Sr,\ Ba$$

b) Acţiunea unei soluţii de H_2O_2 30% în NaOH asupra sulfaţilor de Mg, Zn, Cd ori a unor cloruri metalice, de exemplu :

$$MSO_4 + 2NaOH + H_2O_2 = MO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O \qquad (8-87)$$

$$M = Mg,\ Zn,\ Cd$$

La prepararea CdO_2 se utilizează soluţii amoniacale de cadmiu în H_2O_2 30% iar în cazul ZnO_2 soluţii eterice de dietilzinc sau amidură de zinc cu H_2O_2 30%. Sărurile de uranil sub acţiunea H_2O_2 30% separă un precipitat alb de $UO_4 \cdot 2H_2O$:

$$UO_2^{2+} + H_2O_2 + 2H_2O \rightarrow UO_4 \cdot 2H_2O + 2H^+ \qquad (8-88)$$

c) Prin încălzirea oxizilor elementelor alcalino-pămîntoase în oxigen sub presiune sau în amestec cu $KClO_3$:

$$2MO + O_2 \xrightarrow{400\,°C,\ 100\ atm.} 2MO_2 \qquad (8-89)$$

$$3MO + KClO_3 = 3MO_2 + KCl$$

8.2.3.4. PROPRIETĂŢI

Peroxizii metalelor alcaline se prezintă sub forma unor substanţe pulverulente sau microscristaline cubice, colorate în galben cu excepţia Li_2O_2 albincolor. Compuşii corespunzători metalelor alcalino-pămîntoase, precum şi cei de zinc şi uranil, se cunosc sub formă de pulberi microcristaline albe. Un număr de peroxizi, printre care HgO_2 şi ReO_4 sînt pulberi viu colorate în roşu sau galben-roşietic, Ag_2O_2 negru-cenuşiu, iar CuO_2 brun-negru.

Încălziţi între 198°—795°C ei se descompun transformîndu-se în oxizi cu degajare de oxigen :

$$M_2O_2 \xrightarrow{198°-468°C} M_2O + 1/2O_2 \qquad (8-90)$$

$$MO_2 \xrightarrow{795°C} MO + 1/2O_2 \qquad (8-91)$$

Stabilitatea termică a peroxizilor, variază cu natura electropozitivă a metalelor iar derivaţii de Cu, Ag şi Hg la încălzire se descompun cu explozie.

Elementele alcalino-pămîntoase propriu-zise (Ca, Sr, Ba) separă cristalohidraţi cu opt molecule de apă $MO_2 \cdot 8H_2O$ cu octacoordinanţă antiprismatică $[M(H_2O)_8]O_2$. Sub acţiunea apei, peroxizii de Li, Na şi K la rece se transformă în hidroxizi cu degajare de oxigen :

$$M_2O_2 + H_2O \rightarrow 2MOH + 1/2O_2 \qquad (8-92)$$

iar cei de Rb şi Cs, precum şi octahidraţii metalelor alcalino-pămîntoase, în hidroxizi şi apă oxigenată :

$$M_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2O_2 \qquad (8-93)$$

De asemenea, reacţionează cu acizii minerali trecînd în săruri şi apă oxigenată :

$$M_2O_2 + H_2SO_4 = M_2SO_4 + H_2O_2 \qquad (8-94)$$

De mult interes se bucură proprietatea peroxizilor alcalini de a reacţiona cu dioxidul de carbon cu degajare de oxigen:

$$Na_2O_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + 1/2O_2 \qquad (8-95)$$

Pe baza acestei reacţii, peroxizii alcalini se utilizează la primenirea aerului în încăperile închise, aparate izolante, etc.

8.2.4. SUPEROXIZII METALICI

8.2.4.1. GENERALITĂŢI

Structural, *superoxizii conţin în moleculă anionul* O_2^- cu proprietăţi paramagnetice, caracterizat printr-un electron necuplat la doi atomi de oxigen şi $\mu_B = 2$. Elementele alcaline cu excepţia litiului, precum şi unele elemente alcalino-pămîntoase (Ca, Ba) formează două serii de superoxizi de tipul:

— $M^{I}O_2$ respectiv M_2O_4; M = Na, K, Rb, Cs

— $M^{II}O_4$; M = Ca, Ba,...

8.2.4.2. METODE DE PREPARARE

a) Din tratarea peroxizilor alcalini cu oxigen la presiune de 300 atmosfere şi la temperaturi de 500 °C:

$$M_2O_2 \xrightarrow[300\ \text{atm.}]{+O_2\ \ 500\,°\text{C}} 2MO_2 \qquad (8-96)$$

b) Superoxizii de Rb şi Cs rezultă la trecerea unui curent de oxigen printr-o soluţie de Rb sau Cs în amoniac lichid la 30°—50 °C, iar superoxidul de K se obţine, din oxidarea K topit cu KNO_3 sau la electroliza unei soluţii de KOH concentrat la rece.

c) Superoxizii de Ca şi Ba se prepară din acţiunea H_2O_2 la cald asupra octahidraţilor de peroxizi corespunzători.

8.2.4.3. PROPRIETĂŢI

Superoxizii sînt substanţe colorate în galben (KO_2, CaO_4, BaO_4) sau galben-portocaliu (RbO_2, CsO_2), cu puncte de topire cuprinse între 280°—600 °C (tabela 8—14). Cea mai importantă proprietate a lor, este caracterul puternic oxidant, putînd reacţiona energic cu C, CO, NO, substanţele organice şi altele:

$$2MO_2 + C \rightarrow M_2CO_3 + 1/2O_2 \qquad (8-97)$$

$$2MO_2 + 3NO \rightarrow MNO_3 + MNO_2 + NO_2 \qquad (8-98)$$

Tabela 8–14

Superoxizi metalici

Compusul	*Aspectul*	*Culoarea*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C și comportarea la încălzire*
KO_2	Foițe	Galbenă		400, se descompune
RbO_2	Pulbere	Galbenă-portocalie	3,65	280
CsO_2	Pulbere cristalină	Galbenă-roșietică	3,77	600, se descompune
CaO_4	Pulbere	Galbenă		
BaO_4	Pulbere amorfă	Galbenă		

Sub acțiunea apei și a acizilor diluați, degajă oxigen trecînd în hidroxidul sau sarea corespunzătoare și apă oxigenată:

$$2MO_2 + 2H_2O = 2MOH + H_2O_2 + O_2 \qquad (8-99)$$

$$2MO_2 + H_2SO_4 = M_2SO_4 + H_2O_2 + O_2 \qquad (8-100)$$

În prezența $CuCl_2$ în calitate de catalizator, superoxizii absorb dioxidul de carbon transformîndu-se în carbonați cu degajare de oxigen:

$$2MO_2 + CO_2 \rightarrow M_2CO_3 + 3/2O_2 \qquad (8-101)$$

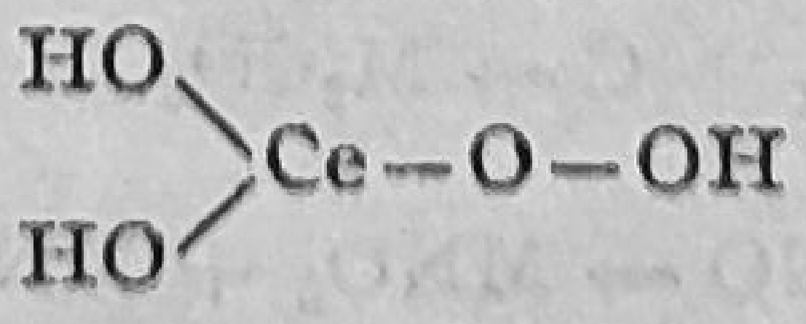
Această reacție, de asemenea, stă la baza surselor de oxigen utilizate în aparatele izolante, nave, etc.

8.2.5. PEROXOACIZI ȘI PEROXOSĂRURI

Numeroase combinații ale elementelor tranziționale din grupele III*B*—VI*B* cum sînt oxizii, hidroxizii, acizii, clorurile acide și altele, sub acțiunea H_2O_2 30% sau prin electroliză, pot forma peroxoacizi și peroxosăruri.

8.2.5.1. MONOPEROXOCOMBINAȚII

Dintre elementele tranziționale în starea de oxidare (III) numai ceriului îi corespunde un *acid monoperoxoceric* $H_3CeO_4 \sim H_3[CeO_2(O_2)]$ respectiv:

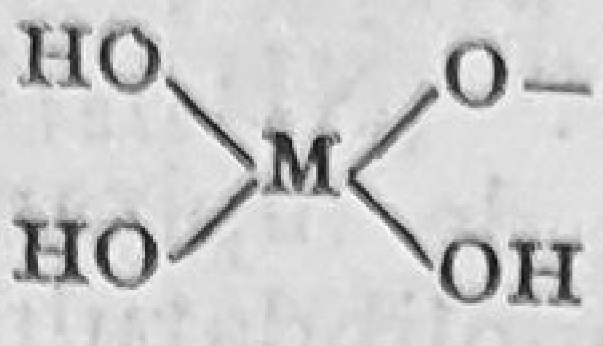


$$(HO)_2Ce{-}O{-}OH$$

Combinațiilor de Ti, Zr, Hf și Th le sînt specifici *acizii monoperoxotitanic, zirconic, hafnic* sau *toric* de formă generală:

$$H_4MO_5 \sim H_4[MO_3(O_2)]$$

sau



; M = Ti, Zr, Hf, Th

De exemplu, H_4TiO_5 este o substanță portocalie rezultată din tratarea cu perhidrol a sulfatului de titanil:

$$TiOSO_4 + H_2O_2 + 2H_2O = H_4TiO_5 + H_2SO_4 \qquad (8-102)$$

În mod asemănător se obțin H_4ZrO_5, H_4HfO_5 și H_4ThO_5 prin tratarea unor compuși în starea de oxidare (IV) cu H_2O_2 30%, sub forma unor precipitate albe-incolore, voluminoase sau cristaline.

Ortovanadații și ortoniobații se transformă în monoperoxocombinații galbene de tipul $M^I_3[M^VO_3(O_2)].nH_2O$; $M^I = Na, K, NH_4$, prin acțiunea perhidrolului în mediu slab acid în cazul vanadiului și alcalin pentru niobiu. Vanadiul, niobiul și tantalul, de asemenea, pot forma monoperoxocombinații de tipul: $M^I_3[VO_2(O_2)]$, $H[NbO_2(O_2)]$, $H[TaO_2(O_2)]$.

La molibden și wolfram întilnim *acizi monoperoxomolibdenic* și *monoperoxowolframic* de tipul: $H_2MO_5 \sim H_2[MO_3(O_2)]$; M = Mo, W, substanțe galbene rezultate prin tratarea acizilor molibdenic sau wolframic cu perhidrol la cald:

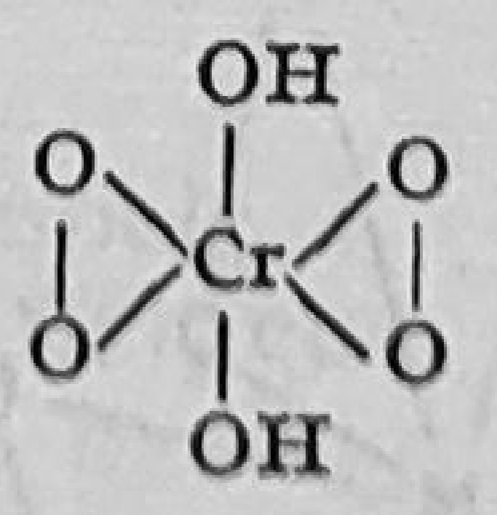
$$H_2MO_4 + H_2O_2 = H_2MO_5 + H_2O ; M = Mo, W \qquad (8-103)$$

de la care derivă săruri de tipul: $M^I_2MoO_5$, $M^{II}MoO_5$; $M^I = Na, K, NH_4$; $M^{II} = Ba$.

8.2.5.2. DIPEROXOCOMBINAȚII

Soluțiile galbene ale diperoxoortovanadaților de tipul $M^I_3VO_6 \sim M^I_3[VO_2(O_2)_2] \cdot nH_2O$; M = Na, K, NH_4, se obțin prin tratarea vanadaților alcalini cu perhidrol în mediu slab acid.

Acidul diperoxocromic $H_2CrO_6 \sim H_2[CrO_2(O_2)_2]$ respectiv:



rezultă la tratarea cromaților alcalini în mediu de H_2SO_4 cu H_2O_2 30% și extracție cu eter, sub forma unei soluții albastre închis ce conține peroxid de crom CrO_5.

Acidul diperoxomolibdenic $H_2MoO_6 \sim H_2[MoO_2(O_2)_2]$ de culoare portocalie, ia naștere la tratarea acidului monoperoxomolibdenic cu perhidrol, fiind cunoscute săruri de tipul $M^I_2[MoO_2(O_2)_2] \cdot nH_2O$.

8.2.5.3. TRIPEROXOCOMBINAȚII

Singurele combinații cunoscute din clasa *triakis-peroxizilor* sînt cele de Mo(VI) și U(VI) de tipul $M^I_2[MoO(O_2)_3] \cdot nH_2O$ și $M^I_4[UO_2(O_2)_3] \cdot nH_2O$; M^I = Na, K, NH_4, mai studiați fiind: $(NH_4)_2[MoO(O_2)_3] \cdot 2H_2O$ și $Na_4[UO_2(O_2)_3] \cdot 9H_2O$ ultimul cu structură de bipiramidă hexagonală. Sinteza lor se realizează prin tratarea heptamolibdatului de amoniu, respectiv a sărurilor de uranil cu H_2O_2 30%.

8.2.5.4. TETRAPEROXOCOMBINAȚII

Ti(IV), Zr(IV), V(V), Nb(V), Ta(V), Cr(V), Mo(VI), W(VI), și U(VI) formează *tetrakis-peroxizi chelați* cu coordinare dodecaedrică, în care inele chelatice triatomice închid ionul peroxidic cu generatorul de complex (fig. 8—8).

Compușii de Ti și Zr de tipul $K_4MO_8 \sim K_4[M(O_2)_4]$ se obțin prin tratarea ortotitanaților sau zirconaților cu perhidrol, iar cei de V, Nb, Ta și Cr de tipul $M^I_3MO_8 \sim M^I_3[M^V(O_2)_4]$; M^I = Na, K, NH_4, din acțiunea H_2O_2 30% asupra vanadaților, niobaților, tantalaților sau cromaților, cînd rezultă compuși viu colorați în albastru-violet (V), galben (Nb) sau alb-gălbui (Ta).

Peroxocromații de tipul $M^I_3CrO_8$; M^I = Li, Na, K sînt substanțe roșii-galbene sau brune, izomorfe cu perniobații și peroxotantalații corespunzători și se obțin prin tratarea cromaților alcalini cu perhidrol în mediu alcalin. În figura 8—9 se dă structura tetraperoxocromatului (V) de tripotasiu.

Tetraperoxomolibdații și tetraperoxowolframații de tipul $M^I_2M^{VI}O_8 \sim M^I_2[M^{VI}(O_2)_4]$; M^I = Na, K, NH_4 se dovedesc a fi substanțe cristaline roșii sau galbene și rezultă prin tratarea soluțiilor de molibdați sau wolframați alcalini cu perhidrol la rece. În cazul molibdenului se cunoaște și acidul H_2MoO_8.

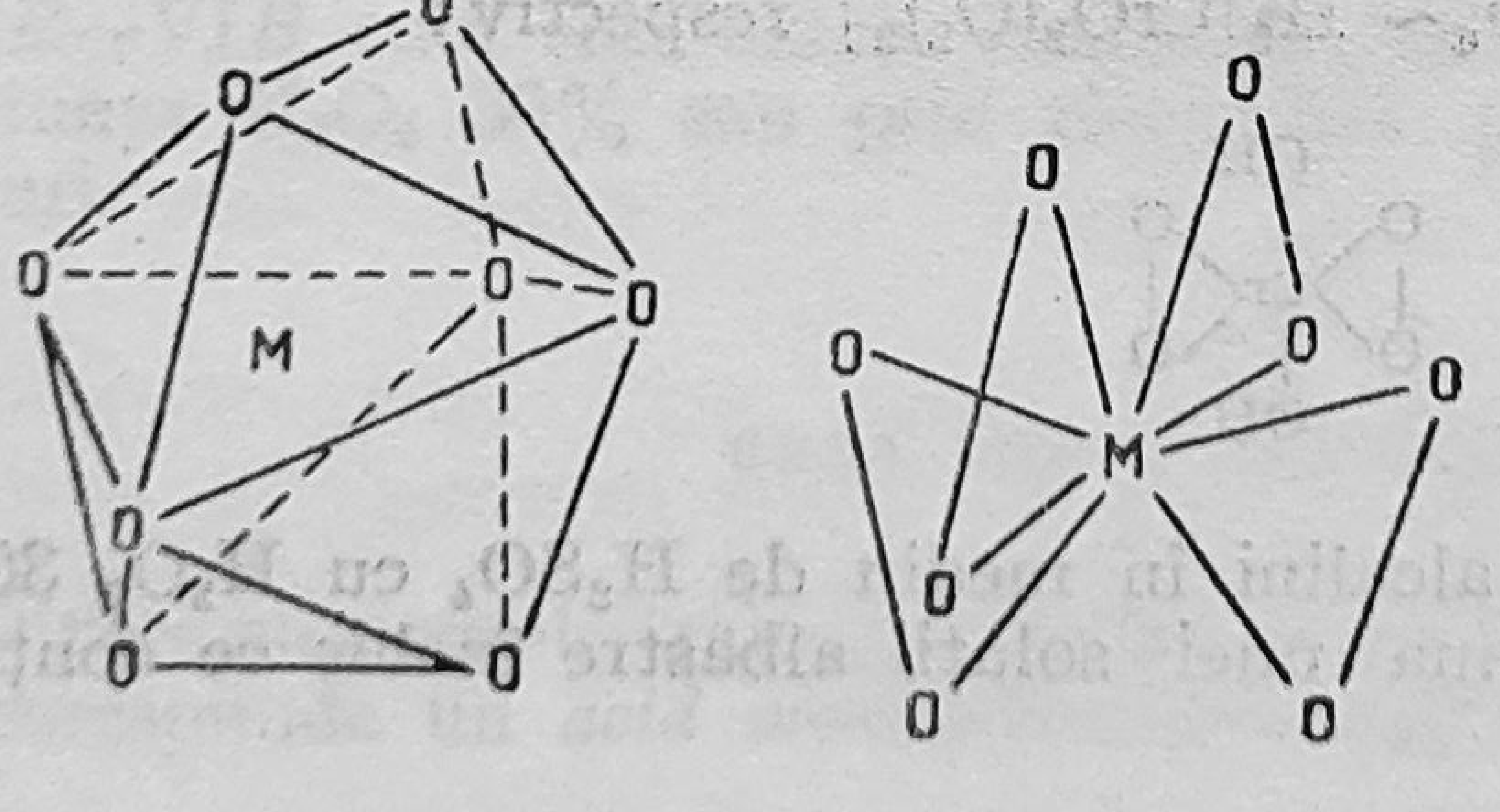


Fig. 8.8 Coordinarea a patru anioni peroxidici în jurul unui ion metalic central:
a — după muchiile unui dodecaedru; *b* — formarea inelelor tetraatomice.

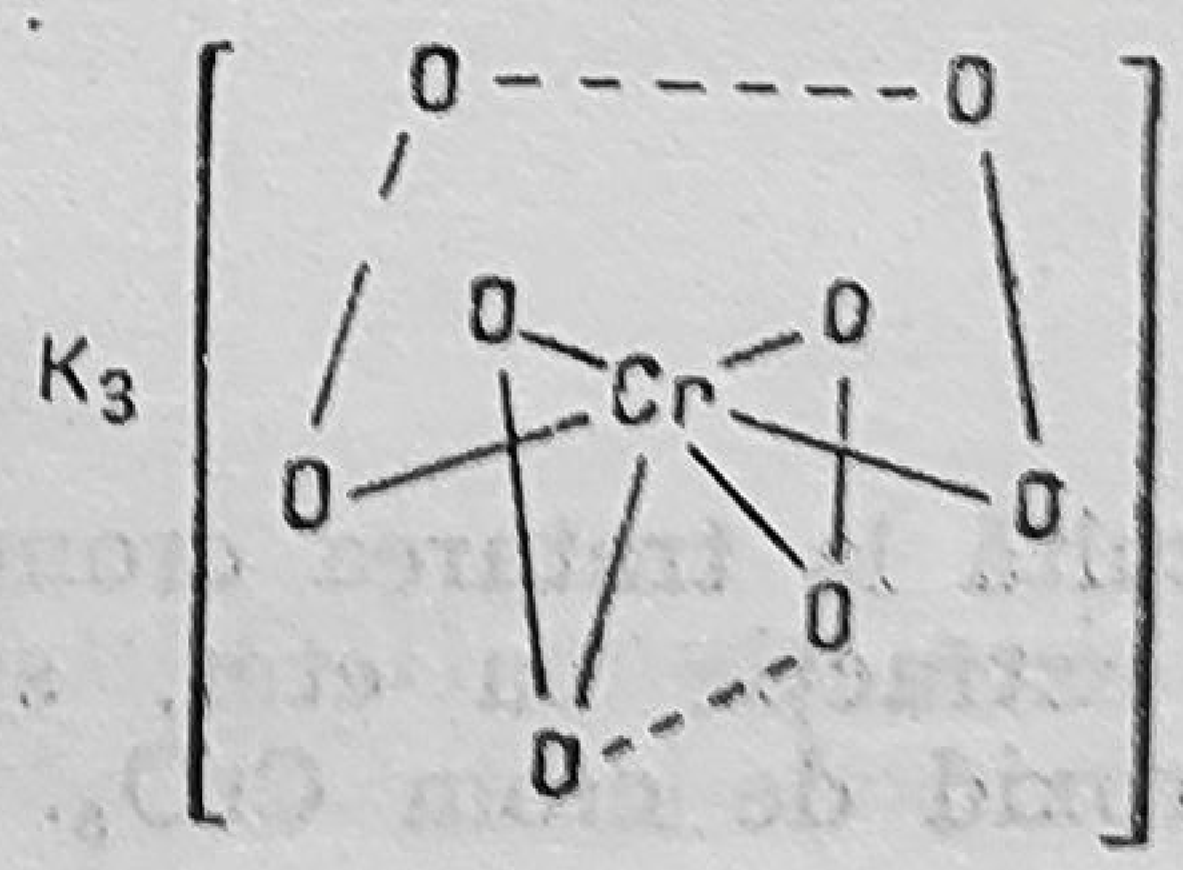
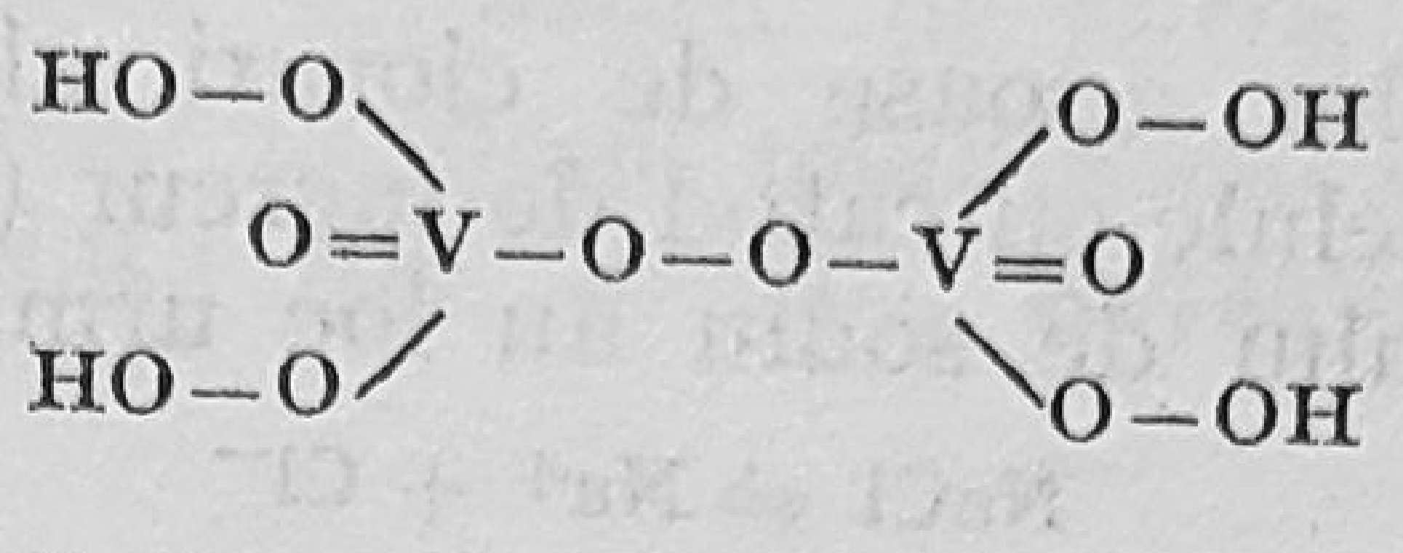


Fig. 8.9 Structura tetraperoxocromat (V) de tripotasiu $K_3[Cr(O_2)_4]$.

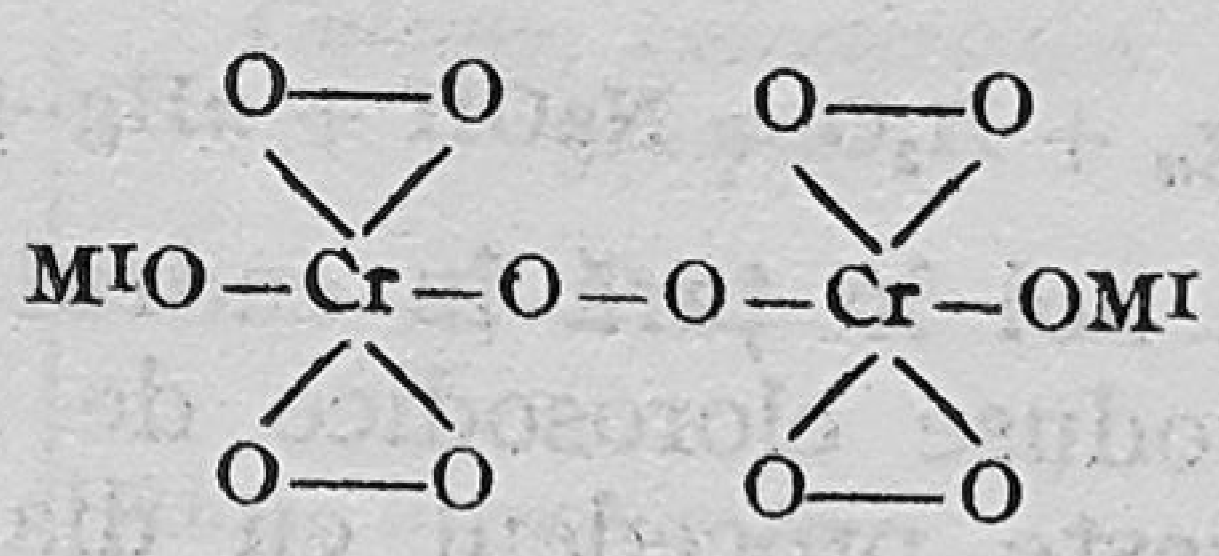
8.2.5.5. PENTAPEROXOCOMBINAȚII

Vanadiul (V), cromul (VI) și molibdenul (VI) generează următoarele tipuri principale de pentaperoxocombinații :

— *pentaperoxodivanadați* de tipul $M_4^I[V_2O_2(O_2)_5]$; $M^I = Na, K, NH_4$:



— *pentaperoxodicromați* de tipul $M_2^I[Cr_2O_2(O_2)_5] \cdot 2H_2O$; M = K, NH_4, Tl, soluții violete ce depun cristale solubile în apă și pot exploda ușor la șocuri, cu structură probabilă :



Sinteza lor se face prin tratarea dicromaților alcalini cu perhidrol și extracție cu eter. Sub acțiunea apei, acizilor și hidroxizilor alcalini se descompun.

— *pentaperoxodimolibdații* de tipul $M_2^I[Mo_2O_2(O_2)_5] \cdot nH_2O$; $M^I = Na$, K, NH_4.

8.2.6. HIDROXIZII METALELOR

Hidroxizii sînt *compuși conținînd una sau mai multe grupări OH legate de atomul unui element metalic, corespunzător cu starea de oxidare a acestuia.* Legătura poate fi ionică sau covalentă și ea este determinată de structura metalului și hidroxidului respectiv, influențînd la rîndul ei proprietățile compusului dat.

8.2.6.1. HIDROXIZII METALELOR DIN GRUPELE PRINCIPALE

Hidroxizii metalelor din grupele I A și II A de tipul MOH și $M(OH)_2$ cu excepția $Be(OH)_2$ au caracter bazic. Asemănător se comportă și hidroxidul de taliu (I). Ceilalți hidroxizi din grupa aluminiului de tip $M(OH)_3$ precum și ai metalelor din grupele IV A și V A în stările de oxidare inferioare, $M(OH)_2$ sau $M(OH)_3$ au caracter amfoter. În stările de oxidare

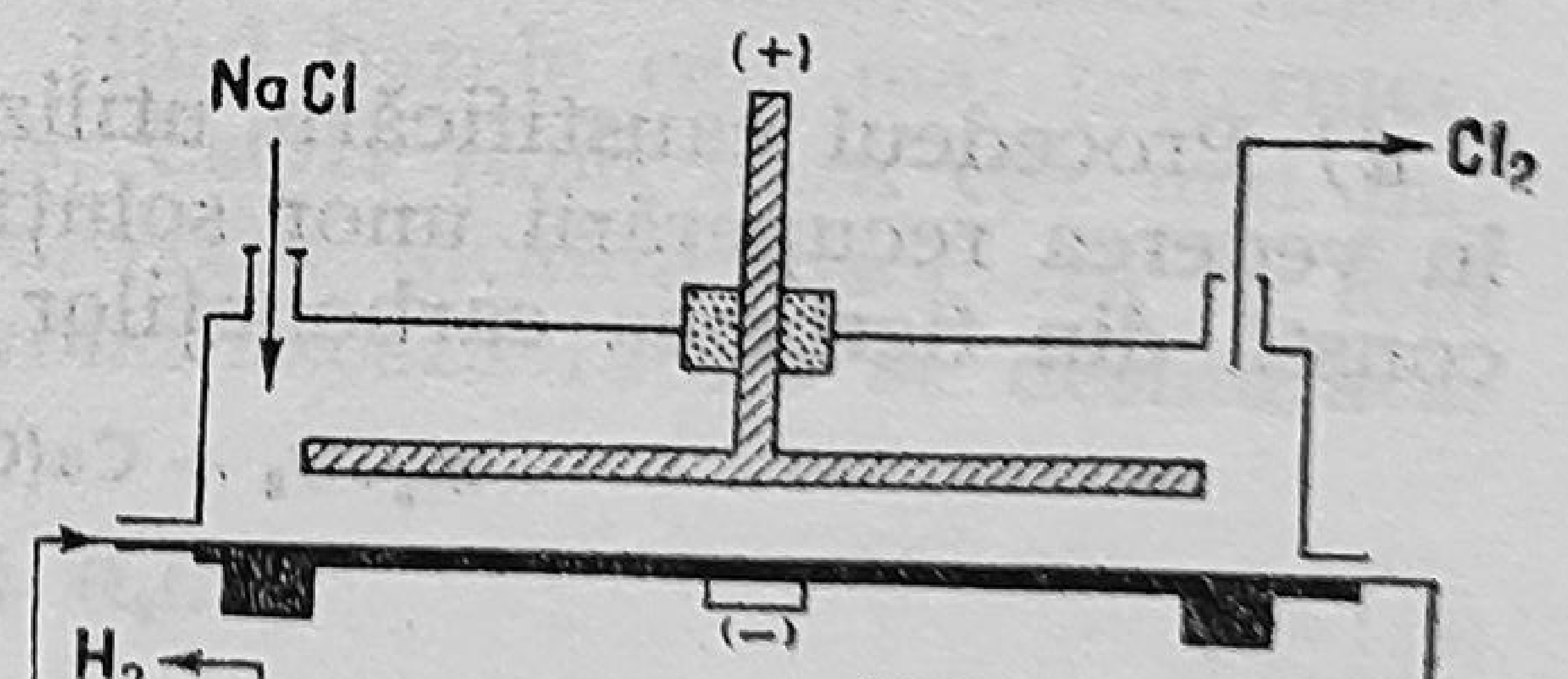


Fig. 8.10 Schema de principiu a celulei de electroliză a NaCl cu catod de mercur.

superioare metalele din grupele IV *A* şi V *A* în realitate formează oxizi hidrataţi de tipul $MO_2 \cdot n\ H_2O$ şi $M_2O_5 \cdot n\ H_2O$ cu proprietăţi predominant acide.

8.2.6.1.1. Metode de preparare

a) Electroliza soluţiilor apoase de cloruri ale metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase în celule cu catod de mercur (fig. 8—10). De exemplu, la prepararea hidroxidului de sodiu au loc următoarele reacţii:

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^- \qquad (8-104)$$

$$(-)\ Na^+ + e^- \rightarrow Na;\ \ Na + nHg = NaHg_n \qquad (8-105)$$

$$(+)\ Cl^- - e^- \rightarrow 1/2\ Cl_2 \qquad (8-106)$$

Ulterior amalgamul de sodiu, rezultat la catod se descompune cu apă:

$$NaHg_n + H_2O = NaOH + nHg + 1/2H_2 \qquad (8-107)$$

Procedeul este utilizat la noi în ţară în cadrul uzinelor chimice Turda şi a combinatului de produse clorosodice de la Rîmnicu Vîlcea. La Borzeşti se foloseşte procedeul cu diafragmă.

b) Un caz particular îl constituie obţinerea aluminei după procedeul Bayer. Bauxita se tratează în autoclave la 244°C şi 33 atmosfere cu soluţii de NaOH 40%:

$$AlO(OH) + NaOH + 3H_2O \rightleftharpoons Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] \qquad (8-108)$$

Hidroxoaluminatul de sodiu după filtrarea nămolului roşu, se diluează cu apă sau se tratează cu un curent de CO_2 pentru precipitarea $Al(OH)_3$:

$$Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + CO_2 = Al(OH)_3 + NaHCO_3 + 2H_2O \qquad (8-109)$$

După uscare $Al(OH)_3$ se calcinează la 1200°C transformîndu-se în α-alumină (v. 8—11). Procedeul se aplică la uzina din Oradea.

c) Tratarea metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase ori a oxizilor lor cu apă:

$$2M + 2H_2O = 2MOH + H_2 \qquad (8-110)$$

$$MO + H_2O = M(OH)_2 \qquad (8-111)$$

d) Procedeul caustificării utilizat ca atare, sau în procesele industriale în vederea recuperării unor soluţii secundare bogate în carbonaţi alcalini, constă din fierberea carbonaţilor respectivi cu $Ca(OH)_2$ conform reacţiei:

$$M_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2\ MOH + CaCO_3 \qquad (8-112)$$

$$M = Na,\ K$$

Hidroxizii rezultaţi după ce se concentrează prin evaporare în vid, se topesc, se încălzesc îndelungat la circa 500°C pentru îndepărtarea apei şi se toarnă în bare (uzinele de la Uioara şi Govora).

e) Prin precipitarea ionilor metalici M^{n+} din sărurile lor solubile cu hidroxizi alcalini, se obţin mai ales hidroxizii metalelor din grupele III *A*—V *A*: $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$, $Tl(OH)_3$, $Ge(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $BiO(OH)$, precum şi $Be(OH)_2$ şi $Mg(OH)_2$ din grupa II *A*:

$$M^{n+} + n\ OH^- = M(OH)_n \qquad (8-113)$$

8.2.6.1.2. Proprietăţi

Hidroxizii metalelor alcaline de tip MOH *aparţin substanţelor cristaline cu reţele ionice constituite din ioni de* M^+ *şi* OH^- (tabela 8—15). Dintre aceştia LiOH posedă o reţea tetragonală stratificată (fig. 2—32) în care grupele OH^- sînt unite prin legături de hidrogen, iar fiecare atom de Li este înconjurat tetraedric de patru grupe OH^-. Hidroxizii de Na, K, şi Rb se cunosc în două modificaţii cristaline: una rombică şi alta cubică de tipul NaCl (fig. 2—16). Reţeaua CsOH este cubică de tipul CsCl (fig. 2—15).

Tabela 8—15

Hidroxizi de tipul MOH ai metalelor din grupele principale

Hidroxidul	*Forma cristalină, (tipul)*	*Culoare, caracteristici generale*	*Densitatea,* g/cm³	*Punctul de topire,* °C
LiOH	Tetragonală, stratificată	Albă, higroscopic	1,43	445
NaOH	Rombică sau cubică (NaCl)	Albă, delicvescent	2,04	318,5
KOH	Rombică sau cubică (NaCl)	Albă, delicvescent	2,04	360
RbOH	Rombică sau cubică (NaCl)	Albă, delicvescent	3,20	300
CsOH	Cubică (CsCl)	Albă, foarte delicvescent	3,68	272
TlOH	Aciculară	Galbenă-deschis, bază tare, se descompune la 139°C		

Toţi hidroxizii alcalini cu excepţia LiOH, sînt substanţe albe higroscopice, foarte solubile în apă şi alcool, fiind bazele cele mai puternice. În grupă bazicitatea creşte de sus în jos, CsOH fiind baza cea mai puternică. În stare topită şi în soluţii, hidroxizii alcalini disociază în ioni de M^+ şi OH^- iar prin încălzire la alb, se volatilizează fără a se deshidrata, cu excepţia LiOH:

$$2LiOH \rightarrow Li_2O + H_2O \qquad (8-114)$$

Hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase

Spre deosebire de ceilalţi hidroxizi ai elementelor alcalino-pămîntoase, $Be(OH)_2$ are caracter amfoter, dizolvîndu-se în acizi minerali diluaţi şi hidroxizi alcalini cu formare de săruri, denumite *berilaţi*:

$$Be(OH)_2 + 2HCl \rightleftharpoons BeCl_2 + 2H_2O \qquad (8-115)$$

$$Be(OH)_2 + 2KOH \rightleftharpoons K_2[Be(OH)_4] \qquad (8-116)$$

Hidroxidul de beriliu proaspăt preparat este o substanță alb-gelatinoasă care prin uscare devine amorfă sau cristalină cu rețea cubică greu solubilă în apă, solubilă în etilendiamină și dimetilamină, datorită formării de compuși chelați. Încălzit la temperaturi înalte se deshidratează trecînd în BeO.

Hidroxizii de Mg, Ca, Sr și Ba se prezintă sub formă de pulberi albe delicvescente sau cristaline (tabela 8–16) cu rețele hexagonale stratificate de tipul CdI_2 (fig. 2–30). Solubilitățile și bazicitățile au valori mai mici în comparație cu ale hidroxizilor alcalini, în grupe crescînd de sus în jos, astfel că cel mai puțin solubil și slab bazic este $Mg(OH)_2$ iar cel mai solubil și bazic $Ba(OH)_2$. Prin calcinare pierd apa transformîndu-se în oxizi :

Tabela 8–16

Hidroxizi de tipul $M(OH)_2$ *ai metalelor din grupele principale*

Hidroxidul	*Forma cristalină, (tipul), aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Densitatea,* g/cm³	*Punctul de topire,* °C *și comportarea la încălzire*
$Be(OH)_2$	Cubică (octaedrică)	Albă-amfoter	1,90	Se descompune
$Mg(OH)_2$	Hexagonală (CdI_2)	Incolor-albă slab-bazic	2,38	350
$Ca(OH)_2$	Hexagonală (CdI_2)	Incolor-albă, bazic	2,34	580
$Sr(OH)_2$	Hexagonală (CdI_2)	Incolor-albă,	3,62	375
$Ba(OH)_2$	Hexagonală (CdI_2)	Incolor-albă, bază tare	4,49	78
$Ge(OH)_2$	Gel	Roșu-portocaliu, amfoter		
$Sn(OH)_2$	Amorf	Incolor, amfoter Galben-roșu		
$Pb(OH)_2$	Amorf	Albă, amfoter		Se descompune la 145

$$M(OH)_2 \rightarrow MO + H_2O \,;\; M = Mg, Ca, Sr, Ba \qquad (8-117)$$

Hidroxizii metalelor din grupa aluminiului

Hidroxizii de Al, Ga, In și Tl de tip $M(OH)_3$ inițial substanțe gelatinoase, după uscare devin cristaline de culoare albă, respectiv brun-roșietică în cazul $Tl(OH)_3$ (tabela 8–17). Cele mai importante modificații ale $Al(OH)_3$ sînt :

Hidroxidul de beriliu proaspăt preparat este o substanţă alb-gelatinoasă care prin uscare devine amorfă sau cristalină cu reţea cubică greu solubilă în apă, solubilă în etilendiamină şi dimetilamină, datorită formării de compuşi chelaţi. Încălzit la temperaturi înalte se deshidratează trecînd în BeO.

Hidroxizii de Mg, Ca, Sr şi Ba se prezintă sub formă de pulberi albe delicvescente sau cristaline (tabela 8—16) cu reţele hexagonale stratificate de tipul CdI_2 (fig. 2—30). Solubilităţile şi bazicităţile au valori mai mici în comparaţie cu ale hidroxizilor alcalini, în grupe crescînd de sus în jos, astfel că cel mai puţin solubil şi slab bazic este $Mg(OH)_2$ iar cel mai solubil şi bazic $Ba(OH)_2$. Prin calcinare pierd apa transformîndu-se în oxizi :

Tabela 8—16

Hidroxizi de tipul $M(OH)_2$ *ai metalelor din grupele principale*

Hidroxidul	*Forma cristalină, (tipul), aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C şi comportarea la încălzire*
$Be(OH)_2$	Cubică (octaedrică)	Albă-amfoter	1,90	Se descompune
$Mg(OH)_2$	Hexagonală (CdI_2)	Incolor-albă slab-bazic	2,38	350
$Ca(OH)_2$	Hexagonală (CdI_2)	Incolor-albă, bazic	2,34	580
$Sr(OH)_2$	Hexagonală (CdI_2)	Incolor-albă,	3,62	375
$Ba(OH)_2$	Hexagonală (CdI_2)	Incolor-albă, bază tare	4,49	78
$Ge(OH)_2$	Gel	Roşu-portocaliu, amfoter		
$Sn(OH)_2$	Amorf	Incolor, amfoter Galben-roşu		
$Pb(OH)_2$	Amorf	Albă, amfoter		Se descompune la 145

$$M(OH)_2 \rightarrow MO + H_2O ; \; M = Mg, Ca, Sr, Ba \qquad (8-117)$$

Hidroxizii metalelor din grupa aluminiului

Hidroxizii de Al, Ga, In şi Tl de tip $M(OH)_3$ iniţial substanţe gelatinoase, după uscare devin cristaline de culoare albă, respectiv brun-roşietică în cazul $Tl(OH)_3$ (tabela 8—17). Cele mai importante modificaţii ale $Al(OH)_3$ sînt :

Tabela 8—17

Hidroxizi de tipul $M(OH)_3$ ai metalelor din grupele principale

Hidroxidul	*Forma cristalină, (tipul) aspect*	*Culoare, caracteristici generale*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C și comportarea la încălzire*
$Al(OH)_3 \sim Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, Bayerit	Microcristale	Albă, amfoter	2,53	Se transformă în $Al_2O_3 \cdot H_2O$
$Al(OH)_3 \sim Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ Hidrargilit	Monoclină stratificată	Albă, amfoter	2,42	Se transformă în $Al_2O_3 \cdot H_2O$
$AlO(OH)$ Diaspor	Rombică	Incolor albă	3,3 3,01	Se transformă în Al_2O_3
$Ga(OH)_3$	Amorf	Albă, amfoter		Se descompune
$In(OH)_3$	Precipitat	Albă, amfoter		
$Tl(OH)_3$	Precipitat voluminos	Roșie-brună bazic		
$Sb(OH)_3 \sim Sb_2O_3 \cdot H_2O$	Pulbere amorfă	Albă, amfoter		
$Bi(OH)_3 \sim BiOOH \cdot H_2O$	Pulbere amorfă	Albă, bazic	4,36	Se descompune la 415

— *α-hidrargilitul* $Al(OH)_3$ cu rețea monoclină stratificată (fig. 2—35), în care fiecare ion de Al^{3+} se găsește înconjurat octaedric de șase atomi de oxigen, totodată ionii de Al^{3+} fiind situați între două planuri de ioni OH^-, iar fiecare oxigen al unui strat se sprijină pe un oxigen al stratului vecin, în rețea stabilindu-se legături de hidrogen;

— *α-diasporul* $(HAlO_2)_n$ un oxihidroxid de formă $[AlO(OH)]_n$ rombic;

— *γ-baieritul* $[Al(OH)_3]_n$ pulbere microcristalină și γ-böemitul $[AlO(OH)]_n$ rombic, de asemenea cu structură polimeră.

Prin încălzire, hidroxizii de Al, Ga, In și Tl se transformă în oxihidroxizi de tipul MO(OH), în cazul aluminiului principalele reacții fiind prezentate schematic în figura 8—11.

$Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$ și $In(OH)_3$ reacționează cu bazele alcaline în exces, datorită caracterului amfoter, rezultînd tetrahidroxocombinații solubile:

$$M(OH)_3 + KOH + 2H_2O = K[M(OH)_4(H_2O)_2] \qquad (8-118)$$

$$M = Al,\ Ga,\ In$$

Hidroxidul de taliu $Tl(OH)_3$ este singurul hidroxid de tipul $M(OH)_3$ cu caracter numai bazic, substanță greu solubilă în apă și hidroxizi alcalini, solubil în acizi. Spre deosebire de acesta, TlOH are caracter bazic comparabil cu al hidroxizilor alcalini, atacînd sticla și porțelanul. TlOH

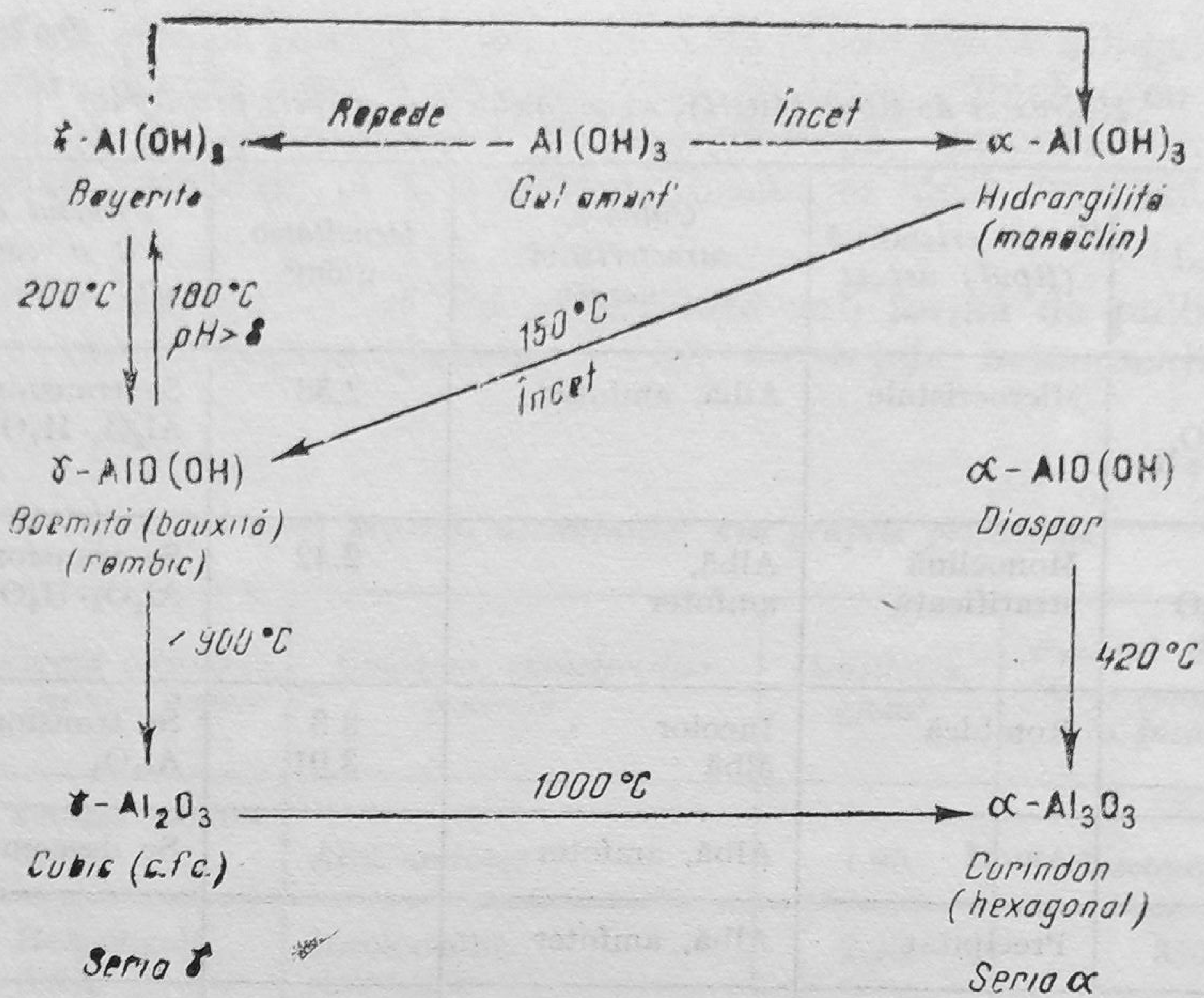

Repede
Încet
γ-Al(OH)3
Bayerita
Al(OH)3
Gel amorf
α-Al(OH)3
Hidrargilită
(monoclin)
200°C
180°C
pH>8
150°C
Încet
γ-AlO(OH)
Boemită (bauxită)
(rombic)
α-AlO(OH)
Diaspor
< 900°C
420°C
γ-Al2O3
Cubic (c.f.c.)
1000°C
α-Al2O3
Corindon
(hexagonal)
Seria γ
Seria α

Fig. 8.11 Schema transformărilor rezultate la calcinarea hidroxidului de aluminiu.

se prezintă sub forma unor cristale galbene, solubile în apă și alcool, capabil să absoarbă CO_2 din aer, spre a trece în carbonat.

Metalele din grupa IV *A*, Ge, Sn și Pb în starea de oxidare (II) formează hidroxizi de tipul $M(OH)_2$, precipitate alb-gelatinoase, respectiv portocaliu în cazul $Ge(OH)_2$ (tabela 8—18), cu caracter amfoter solubil în acizi și exces de hidroxizi alcalini rezultînd tetrahidroxocombinații:

$$M(OH)_2 + 2KOH \rightleftharpoons K_2[M(OH)_4] \qquad (8-119)$$

În stare de oxidare superioară nu dau hidroxizi cu compoziție definită și constantă de tip $M(OH)_4$, ci precipitate gelatinoase care pierzînd apa trec în *oxizi hidratați de tipul* $MO_2 \cdot n\ H_2O$ cu proprietăți acide, după cum urmează:

$$GeO_2 \cdot 2H_2O \sim H_4GeO_4 \text{ — \textit{acid ortogermanic}}$$

$$GeO_2 \cdot H_2O \sim H_2GeO_3 \text{ — \textit{acid metagermanic}}$$

$$SnO_2 \cdot 2H_2O \sim Sn(OH)_4 \text{ — \textit{acid α-stanic}}$$

$$PbO_2 \cdot 4H_2O \sim H_2[Pb(OH)_6] \text{ — \textit{acid hexahidroxoplumbic}}$$

De fapt în cazul Sn(IV) sînt importante reacțiile de formare a *acidului hexahidroxostanic* $H_2[Sn(OH)_6]$, precipitat alb gelatinos, amfoter, solubil în acizi și baze alcaline:

$$Sn(OH)_4 + 2H_2O \equiv H_2[Sn(OH)_6] \qquad (8-120)$$

$$H_2[SnCl_6] + 6NaOH = H_2[Sn(OH)_6] + 6NaCl \qquad (8-121)$$

În cazul plumbului se cunosc săruri derivînd de la *acidul hexahidroxoplumbic* $M^{I}_{2}[Pb(OH)_6]$ sub formă de cristale romboedrice, izomorfe cu cele de $K_2[Pt(OH)_6]$.

Antimoniul şi bismutul, în starea de oxidare (III) sub acţiunea hidroxizilor alcalini precipită $Sb(OH)_3$ amfoter şi $Bi(OH)_3$ cu bazicitate mare, în stare uscată pulberi alb-amorfe (tabela 8–19), mai de grabă oxizi hidrataţi de forma $Sb_2O_3 \cdot H_2O$ şi $Bi_2O_3 \cdot H_2O$:

$$SbCl_3 + 3KOH = Sb(OH)_3 + 3KCl \qquad (8-122)$$

$$Sb(OH)_3 + KOH = KSbO_2 + 2H_2O \qquad (8-123)$$

$$Bi(NO_3)_3 + 3KOH = Bi(OH)_3 + 3KNO_3 \qquad (8-124)$$

$$Bi(OH)_3 \xrightarrow{\text{La fierbere}} BiO(OH) + H_2O \qquad (8-125)$$

În starea de oxidare (V), antimoniul şi bismutul, de asemenea reacţionează cu hidroxizii alcalini separînd precipitate alb-gelatinoase ce pot fi considerate *oxizi hidrataţi de forma:* $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ şi $Bi_2O_5 \cdot H_2O$. $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ parţial amfoter, are proprietăţi predominant acide, în prezenţa umidităţii rezultînd *acidul hexahidroxoantimonic* $H[Sb(OH)_6]$ iar sub acţiunea hidroxizilor alcalini, *hexahidroxoantimonaţi* de tipul $M^{I}[Sb(OH)_6]$.

La Bi(V) se cunosc *oxizi hidrataţi* $Bi_2O_5 \cdot H_2O \sim 2HBiO_3$, $Bi_2O_5 \cdot 2H_2O$, $Bi_2O_5 \cdot 3H_2O$ precum şi *bismutaţi* de tipul $M^{I}BiO_3$; $M = Na, K$. Spre deosebire de $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$, oxizii hidrataţi de Bi(V) au numai caracter acid şi nu formează compuşi similari mai ales sub acţiunea bazelor.

Bismutaţii metalelor alcaline se obţin prin acţiunea oxidanţilor energici, de obicei a clorului asupra unei suspensii de $Bi(OH)_3$ în soluţii concentrate de hidroxizi:

$$Bi(OH)_3 + 3NaOH + Cl_2 = NaBiO_3 + 2NaCl + 3H_2O \qquad (8-126)$$

$NaBiO_3$ şi $KBiO_3$ se prezintă sub forma unor pulberi galbene cu proprietăţi oxidante extrem de puternice. În literatură se descriu şi bismutaţi de calciu şi bariu $Ca(BiO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ba(BiO_3)_2 \cdot 4H_2O$ de culoare portocalie.

8.2.6.2. HIDROXIZII METALELOR TRANZIŢIONALE

Din punct de vedere chimic, hidroxizii metalelor din subgrupe, în stările de oxidare inferioare, au caracter predominant bazic iar în cele superioare acid, fiind amfoteri în stările de oxidare intermediare. Prin încălzire, hidroxizii inferiori pierd apa, trecînd în *oxihidroxizi*:

$$M(OH)_3 \xrightarrow{200°-250°C} MO(OH) + H_2O \qquad (8-127)$$

Oxizii amfoteri, în exces de baze puternice, se transformă în *tetrahidroxo-* sau *hexahidroxocombinații* solubile conform reacțiilor generale:

$$M(OH)_3 + KOH \rightleftharpoons K[M(OH)_4]; \quad M = Cr,\ Au, \ldots \qquad (8-128)$$

$$M(OH)_3 + 3KOH \rightleftharpoons K_3[M(OH)_6]; \ M = Cr,\ Fe,\ Co, \ldots \qquad (8-129)$$

$$M(OH)_2 + 2KOH \rightleftharpoons K_2[M(OH)_4]; \ M = Co,\ Zn,\ Cd, \ldots \qquad (8-130)$$

$$M(OH)_2 + 4KOH \rightleftharpoons K_4[M(OH)_6]; \ M = Mn,\ Co,\ Zn,\ Cd, \ldots \qquad (8-131)$$

8.2.6.2.1. Metode de preparare

a) Tratarea soluțiilor sărurilor metalice (halogenuri, azotați, sulfați, etc.) cu hidroxizi ai elementelor alcaline sau de amoniu:

$$M^{2+} + 2KOH = M(OH)_2 + 2K^+ \qquad (8-132)$$

$$M^{2+} = Ti,\ V,\ Cr,\ Mn,\ Fe,\ Co,\ Ni,\ Ru,\ Cu,\ Zn,\ Cd$$

$$M^{3+} + 3KOH = M(OH)_3 + 3K^+ \qquad (8-133)$$

$$M^{3+} = Sc,\ Y,\ La,\ Ac,\ Ln,\ V,\ Ta,\ Cr,\ Mo,\ Re,\ Ru$$

b) Hidroliza hidrurilor, fosfurilor, carburilor, sulfurilor și a altor compuși, în contact cu apa:

$$MH_3 + 3H_2O \rightleftharpoons M(OH)_3 + 3H_2 \qquad (8-134)$$

$$MP + 3H_2O \rightleftharpoons M(OH)_3 + H_3P \qquad (8-135)$$

$$4MC_2 + 12H_2O \rightleftharpoons 4M(OH)_3 + 3C_2H_2 + C_2H_6 \qquad (8-136)$$

$$M_2S_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2M(OH)_3 + 3H_2S \qquad (8-137)$$

c) În cazul metalelor cu mai multe stări de oxidare, în treptele superioare, în reacțiile cu hidroxizii alcalini se obțin acizi, de exemplu:

$$TiCl_4 + 4NaOH = H_4TiO_4 + 4NaCl \qquad (8-138)$$

$$ZrCl_4 + 4NaOH = H_4ZrO_4 + 4NaCl \qquad (8-139)$$

d) Alteori prin tratarea cu baze se depun oxizi hidratați sau oxihidroxizi, de exemplu:

$$K_2[OsCl_6] + 4NaOH = OsO_2 \cdot 2H_2O + 4NaCl + 2KCl \qquad (8-140)$$

$$AuCl_3 + 3KOH = AuO(OH) + 3KCl + H_2O \qquad (8-141)$$

e) Hidroliza sărurilor metalelor în stările de oxidare superioare duce la obținerea de acizi sau oxizi hidratați, uneori oxihidroxizi:

$$TiCl_4 + 4H_2O \rightleftharpoons H_4TiO_4 + 4HCl \qquad (8-142)$$

$$2NbCl_5 + 5H_2O \rightleftharpoons Nb_2O_5 + 10HCl \qquad (8-143)$$

$$K_2[ReCl_6] + 4H_2O \rightleftharpoons ReO_2 \cdot 2H_2O + 2KCl + 4HCl \qquad (8-144)$$

$$Au(NO_3)_3 + 2H_2O \rightleftharpoons AuO(OH) + 3HNO_3 \qquad (8-145)$$

f) Tratarea oxizilor superiori cu apă, are ca rezultat formarea de acizi:

$$CrO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2CrO_4 \qquad (8-146)$$

8.2.6.2.2. Proprietăți

Hidroxizi de tipul MOH; M = Cu, Ag

Ionii de Cu(I) și Ag(I) precipită cu bazele, CuOH galben și AgOH alb, instabili, greu solubili în apă, solubili în NH_4OH sub forma unor ammine incolore de tipul: $[Cu(NH_3)_2]OH$ și $[Ag(NH_3)_2]OH$. Prin fierbere, hidroxidul cupros trece în Cu_2O de culoare roșie:

$$2CuOH \rightarrow Cu_2O + H_2O \qquad (8-147)$$

iar Ag_2O prin tratare la cald cu Na_2O se transformă în *argintați*.

Hidroxizi de tipul $M(OH)_2$; M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Pt, Cu, Zn, Cd, Hg.

Elementele tranziționale din grupele IV *B*—VII *B*, precum și metalele din grupa VIII-*a* și grupele I *B* și II *B* în starea de oxidare (II) formează hidroxizi de tipul $M(OH)_2$ cu caracter bazic, spre deosebire de $Zn(OH)_2$ amfoter.

Structural, hidroxizii de Mn, Fe, Co, Ni și Cd au rețele hexagonale stratificate de tipul CdI_2 (fig. 2—30), iar $Zn(OH)_2$ prezintă rețea rombică. Proaspăt preparați, se obțin sub formă de precipitate gelatinoase, care prin uscare se transformă în pulberi amorfe sau cristaline, foarte variat colorate, de la alb ($Mn(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$), galben-brun ($Cr(OH)_2$), brun ($V(OH)_2$, $Ru(OH)_2$), verde ($Ni(OH)_2$), roz ($Co(OH)_2$), roșu-brun ($Pd(OH)_2$), albastru ($Cu(OH)_2$), la negru ($Ti(OH)_2$, $Pt(OH)_2$). (tabela 8—18).

Tabela 8—18

Hidroxizi ai metalelor tranziționale, de tipul $M(OH)_2$

Compusul	*Structură, aspect*	*Culoarea*	*Caracteristici*
$Ti(OH)_2$	Precipitat	Neagră	Reducător, se oxidează în apă
$V(OH)_2$	Precipitat	Brună	Instabil, se oxidează în aer, slab bazic
$Cr(OH)_2$	Precipitat	Galbenă-brună	Solubil în acizi
$Mn(OH)_2$	Hexagonală (CdI_2)	Albă	Se oxidează în aer, solubil în baze, slab bazic
$Fe(OH)_2$	Hexagonală (CdI_2)	Galbenă	Se oxidează în aer, solubil în acizi, slab bazic
$Co(OH)_2$	Hexagonală (CdI_2)	Roză	Solubil în acizi și baze
$Ni(OH)_2$	Hexagonală (CdI_2)	Verde	Stabil în aer, bazic, solubil în acizi, și amoniac
$Ru(OH)_2$	Precipitat	Brună	Stabilitate redusă, se oxidează în aer
$Pd(OH)_2$	Pulbere	Roșie-brună	Stabil în aer, solubil în acizi
$Pt(OH)_2$	Pulbere	Neagră	Solubil în acizi
$Cu(OH)_2$	Precipitat	Albastră	Slab bazic, stabil în aer, solubil în acizi, amoniac și baze
$Zn(OH)_2$	Rombică	Albă	Stabil în aer, amfoter, solubil în acizi, baze și amoniac
$Cd(OH)_2$	Hexagonală (CdI_2)	Albă	Bazic, se descompune la 300 °C, stabil în aer, solubil în acizi și amoniac
$Hg(OH)_2$	Precipitat	Albă-cenușie	În aer se descompune ușor în HgO

Prin tratare cu hidroxizi alcalini, $Mn(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ şi $Zn(OH)_2$ se solubilizează cu formare de *tetrahidroxocombinaţii* de forma: $M_2^I[M(OH)_4]$, pe cînd $Cd(OH)_2$ cu caracter bazic nu se dizolvă în hidroxizi alcalini. Hidroxizii de Cu, Zn şi Cd sînt uşor solubili în hidroxid de amoniu, trecînd în *tetraammine complexe* de tipul: $[M(NH_3)_4](OH)_2$ conform reacţiei generale:

$$M(OH)_2 + 4NH_4OH = [M(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O \qquad (8-148)$$

M = Cu, Zn, Cd. Hidroxidul de nichel trece în $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$. $Ti(OH)_2$, $V(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$ şi $Ru(OH)_2$ se oxidează uşor la hidroxizii trivalenţi $M(OH)_3$ cu excepţia celui de mangan, apt a trece în $MnO(OH)$ şi a $Ti(OH)_2$ cu proprietăţi reducătoare accentuate, oxidabil în apă pînă la *acid ortotitanic* H_4TiO_4:

$$Ti(OH)_2 + 2H_2O = H_4TiO_4 + H_2 \qquad (8-149)$$

Spre deosebire de hidroxizii de Fe şi Co, $Ni(OH)_2$ nu poate fi oxidat decît în prezenţă de oxidanţi puternici. Hidroxizii de Pd, Pt, Cu, Zn şi Cd sînt stabili în aer, pe cînd $Hg(OH)_2$ se transformă uşor în HgO.

Hidroxizi ai metalelor din subgrupe în starea de oxidare (III)

Elementele tranziţionale din grupele III *B*—VIII *B*, precum şi aurul (III), reacţionează cu bazele formînd compuşi de tipul:

- $M(OH)_3$; M = Sc, Y, La, Ln, Ac, V, Ta, Cr, Mo, Fe, Ru, Rh, Ir;
- $MO(OH)$; M = Mn, Fe, Ni, Au;
- $M_2O_3 \cdot 3\,H_2O$; M = Ta, Cr, Fe, Co, Rh;
- $M_2O_3 \cdot H_2O$; M = Mn, Ni.

La paladiu se cunoaşte un oxid hidratat cu *n* molecule de apă $Pd_2O_3 \cdot nH_2O$. Proaspăt preparaţi, aceşti compuşi rezultă sub forma unor precipitate gelatinoase sau floconoase, care se transformă la uscare în pulberi amorfe ($Sc(OH)_3$, $Y(OH)_3$, $Mo(OH)_3$, $Pd_2O_3 \cdot nH_2O$, $AuO(OH)$) sau cristaline cu structură cubică ($Sc(OH)_3$, $Fe(OH)_3$), mai ales hexagonală ($La(OH)_3$, $Nd(OH)_3$, $NiO(OH)$) sau monoclină ($MnO(OH)$) (tabela 8—19), greu solubili în apă, uşor solubili în acizi minerali cu excepţia $Mo(OH)_3$.

Spre deosebire de hidroxizii elementelor din subgrupa Sc, coloraţi în alb sau alb-gălbui, ceilalţi oxizi sînt foarte variat coloraţi de la alb: ($Sc(OH)_3$, $La(OH)_3$, $Nd(OH)_3$, $Ac(OH)_3$), la alb-gălbui: ($Y(OH)_3$), galben: ($Rh(OH)_3$), roşu-brun: ($Fe(OH)_3$), $AuO(OH)$), brun-şocolat: ($Pd_2O_3 \cdot nH_2O$), brun-violet: ($Ti(OH)_3$), verde: ($V(OH)_3$, $Co_2O_3 \cdot nH_2O$, $Ta(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Ir(OH)_3$), cenuşiu: ($MnO(OH)$) la negru: ($Re_2O_3 \cdot nH_2O$), $NiO(OH)$, $Ru(OH)_3$).

Hidroxizii metalelor tranziţionale din grupele III*B*—IV*B* de tip $M(OH)_3$ au caracter bazic. De exemplu $Y(OH)_3$ este mai bazic decît $Al(OH)_3$ iar $La(OH)_3$ este cel mai bazic din subgrupă şi dintre hidroxizii lantanidelor, fiind solubil în NH_4OH printr-o reacţie de complexare:

$$Sc(OH)_3 + 6NH_4OH = [Sc(NH_3)_6](OH)_3 + 6H_2O \qquad (8-150)$$

Tabela 8–19

Hidroxizi ai metalelor tranziţionale de tipul $M(OH)_3$

Compusul	*Structura, aspect*	*Culoarea*	*Caracteristici*
$Sc(OH)_3$	Cubică	Albă	Slab bazic, solubil în acizi şi baze
$Y(OH)_3$	Hexagonală	Albă-gălbuie	Bazic, absoarbe CO_2
$La(OH)_3$	Hexagonală	Albă	Bazic, solubil în acizi
$Ti(OH)_3$	Precipitat	Violetă-brună	Gelatinos, bazic, se oxidează în aer, insolubil în baze
$V(OH)_3$	Precipitat	Verde	Floconos, slab bazic
$Ta(OH)_3 \sim Ta_2O_3 \cdot 3H_2O$	Precipitat	Verde	Gelatinos, amfoter, descompune apa cu degajare de hidrogen
$Cr(OH)_3 \sim Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$	Precipitat	Verde	Gelatinos, amfoter, solubil în baze şi acizi
$Mo(OH)_3$	Pulbere amorfă	Brun-neagră	Greu solubil în acizi
$MnO(OH) \sim Mn_2O_3 \cdot nH_2O$	Monoclină	Cenuşie	Paramagnetic
$Fe(OH)_3 \sim Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$	Cubică	Brună-roşietică	Slab amfoter, solubil în acizi şi baze
$Co_2O_3 \cdot nH_2O$	Pulbere	Verde	Solubil în baze
$NiO(OH) \sim Ni_2O_3 \cdot H_2O$	Hexagonală	Neagră	Stabil în aer, solubil în acizi
$Ru(OH)_3$	Pulbere	Neagră	
$Rh(OH)_3 \sim Rh_2O_3 \cdot 3H_2O$	Precipitat	Galbenă	Gelatinos, solubil în acizi şi baze
$Ir(OH)_3 \sim Ir_2O_3 \cdot 3H_2O$	Precipitat	Verde-măsliniu	
$Pd_2O_3 \cdot nH_2O$	Pulbere	Brună-şocolat	Explodează la cald, solubil în acizi
$AuO(OH)$	Pulbere	Roşie-brună	Slab amfoter, solubil în baze şi acizi

La încălzire, hidroxizii de tipul $M(OH)_3$ trec în $MO(OH)$ şi apoi în oxizi M_2O_3:

$$2M(OH)_3 \xrightarrow[-H_2O]{200°-255°C} 2MO(OH) \xrightarrow[-H_2O]{310°-380°C} M_2O_3 \qquad (8-151)$$

Hidroxizii metalelor din grupele V*B*, VI*B* precum şi cei de Fe şi Co, prezintă proprietăţi amfotere, fiind solubili în hidroxizi alcalini cu formare de *hidroxocombinaţii* de tip $M^I[Cr(OH)_4]$, $M^I_3[Cr(OH)_6]$, $M^I_3[Fe(OH)_6]$, $M^I_3[Co(OH)_6]$. La fel este amfoter şi $AuO(OH)$ dovadă fiind posibilitatea de transformare în $M^I[Au(OH)_4]$ şi $H[AuO_2]$, evidenţiaţi prin caracter slab acid, de exemplu:

$$Fe(OH)_3 + 3KOH = K_3[Fe(OH)_6] \qquad (8-152)$$

$$AuO(OH) + KOH + H_2O = K[Au(OH)_4] \qquad (8-153)$$

$Re_2O_3 \cdot nH_2O$ de asemenea manifestă comportări acide, iar prin tratare cu baze disproporţionează conform reacţiei generale:

$$9Re(III) \rightleftharpoons 6Re(II) + 2Re(IV) + Re(VII) \qquad (8-154)$$

$La(OH)_3$, absoarbe iodul colorîndu-se în albastru întocmai ca amidonul, iar $Y(OH)_3$ absoarbe CO_2 din aer, putînd trece în peroxid sub acţiunea

$H_2O_2 \cdot Ti(OH)_3$ și $Ta(OH)_3$ se oxidează ușor în aer la orto-acizii corespunzători:

$$2Ti(OH)_3 + H_2O + 1/2O_2 = 2H_4TiO_4 \qquad (8-155)$$

$Ta(OH)_3$ descompune apa cu degajare de H_2 iar $Pd_2O_3 \cdot n\ H_2O$ la încălzire explodează.

În starea de oxidare (IV), elementele tranziționale, în puține cazuri depun precipitate de tipul $M(OH)_4$ cum este $Hf(OH)_4$ alb, $V(OH)_4$ albastru, $Ru(OH)_4$ negru și $Ir(OH)_4$ albastru (tabela 8–20).

Compușii rezultați de obicei prin tratarea ionilor acestor elemente cu hidroxizi alcalini, mai degrabă pot fi considerați *oxizi hidratați* de forma $MO_2 \cdot nH_2O$ unde $n = 1, 2, 3$. Dintre aceștia amintim: $TiO_2 \cdot H_2O \sim H_2TiO_3$ *acidul β-titanic* alb cu structură microcristalină, $TiO_2 \cdot 2H_2O \sim H_4TiO_4$ *acidul α-titanic*, precipitat alb gelatinos, $HfO_2 \cdot 2H_2O \sim Hf(OH)_4$ precipitat alb, $VO_2 \cdot H_2O \sim VO(OH)_2$ precipitat verde, $MnO_2 \cdot H_2O$, $ReO_2 \cdot 2H_2O$ pulberi cristaline negre-brune, $RuO_2 \cdot 2H_2O$ pulbere neagră, $IrO_2 \cdot 2H_2O$ și $OsO_2 \cdot 2H_2O$ pulberi albastru-închis, $RhO_2 \cdot nH_2O$ verde-măsliniu și $PdO_2 \cdot 3H_2O$ roșu-închis.

Imediat după preparare, compușii în discuție, se prezintă sub formă de precipitate gelatinoase, care la uscare trec în pulberi amorfe sau cristaline, cu caracter amfoter, fiind solubile în acizi diluați, iar sub acțiunea bazelor formează săruri. De exemplu, în cazul Ti și Zr, *orto-* și *meta-titanați* și *zirconați*:

$$\text{orto-}M^I_4TiO_4, \quad M^I_4ZrO_4; \quad \text{meta-}M^I_2TiO_3, \quad M^I_2ZrO_3.$$

Hidroxidul hipovanadic albastru $V(OH)_4$ trece în oxizi hidratați $2VO_2 \cdot H_2O$ și $2VO_2 \cdot 7H_2O$ ale căror săruri se numesc *hipovanadați* $M^I_4V_2O_6$, $M^I_2V_4O_9 \cdot nH_2O$, $(NH_4)_4V_2O_6$ de culoare verde și $NH_4H_3V_2O_6$ și $BaV_4O_9 \cdot 5H_2O$ de culoare brună.

Dioxidul de mangan hidratat $MnO_2 \cdot H_2O$ cu proprietăți acide, generează *maganiți* ușor hidrolizabili, derivînd de la acidul ipotetic $H_2Mn_nO_{2n+1}$ unde $n = 1, 2, 3, 5, 7$, de exemplu:

$$M^I_2Mn_2O_5, \quad M^I_2Mn_3O_7.$$

$ReO_2 \cdot 2H_2O$ formează *reniți* de tipul $M^I_2ReO_3$.

Metalele tranziționale în starea de oxidare (V), cum sînt V, Nb, Ta și Mo nu realizează compuși de tipul $M(OH)_5$ decît în cazul $Mo(OH)_5$ precipitat brun, greu solubil în apă.

Cu toate că V_2O_5 este foarte puțin solubil în apă și soluțiile sale au reacție acidă față de turnesol, un acid vanadic nu a fost izolat în stare pură. Prin tratare cu hidroxizi alcalini rezultă *orto-*, *meta-* și *pirovanadați*: $M^I_3VO_4$, M^IVO_3, $M^I_4V_2O_7$ cristalini hexagonali, incolori sau slab colorați în galben deschis. Ionul metavanadic, de fapt este polimer $(VO_3^-)_n$.

Niobiului îi corespunde un *acid niobic* $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ precipitat gelatinos cu caracter slab acid, de la care derivă *orto-*, *meta-* și *pironiobați*: $M^I_3NbO_4 \cdot nH_2O$, $(M^INbO_3)_n \cdot nH_2O$ și $M^I_4Nb_2O_7$.

Ta_2O_5 are o aciditate mai mică decît compusul de niobiu, însă prin topire cu baze sau carbonați, trece în *orto-*, *meta-* sau *pirotantalați*: $M^I_3TaO_4$, $(M^ITaO_3)_n$ și $M^I_4Ta_2O_7$.

Tabela 8–20

Principalele proprietăţi ale hidroxizilor sau oxizilor hidrataţi, corespunzători metalelor din subgrupe, în starea de oxidare IV

Compusul	*Aspect*	*Caracteristici*	*Compusul*	*Aspect*	*Caracteristici*
$TiO_2 \cdot 2H_2O \sim$ H_4TiO_4	Precipitat gelatinos alb	Amfoter, solubil acizi	$ReO_2 \cdot 2H_2O$	Pulbere cristalină neagră-brună	Slab paramagnetic
$TiO_2 \cdot H_2O \sim$ H_2TiO_3	Precipitat microcristalin alb		$RuO_2 \cdot 2H_2O \sim$ $Ru(OH)_4$	Pulbere neagră	Se descompune la cald solub. acizi
H_4ZrO_4	Precipitat gelatinos alb	Amfoter, solubil acizi	$OsO_2 \cdot 2H_2O$	Pulbere albastru-închis	Greu solubil acizi
$ZrO(OH)_2 \sim$ H_2ZrO_3	Precipitat gelatinos alb	Amfoter, solubil acizi, baze	$RhO_2 \cdot nH_2O$	Pulbere verde-măslinie	Solubil acizi, baze
$HfO_2 \cdot 2H_2O \sim$ $Hf(OH)_4$	Precipitat alb		$IrO_2 \cdot 2H_2O \sim$ $Ir(OH)_4$	Precipitat albastru-închis	Solubil baze
$VO_2 \cdot 2H_2O \sim$ $VO(OH)_2$ $V(OH)_4$	Precipitat verde Albastru		$PdO_2 \cdot 3H_2O$	Precipitat roşu-închis	Solubil acizi, baze
$MnO_2 \cdot H_2O$	Pulbere neagră	Slab acid	$PtO_2 \cdot 3H_2O$		Amfoter, solubil HCl

În starea de oxidare (VI), Cr, Mo, W, Mn și Re se găsesc reprezentați prin acizi de forma H_2MO_4. Dintre aceştia H_2CrO_4, H_2MnO_4 şi H_2ReO_4 există numai în soluții apoase, nefiind izolabili. H_2ReO_4 cel mai stabil, are totuşi tendința de a disproporționa, iar *acidul cromic* H_2CrO_4 galben, stabil în mediu neutru trece prin acidulare în *acid dicromic* $H_2Cr_2O_7$ portocaliu, stabil în soluție:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad (8-156)$$

Acizii molibdenic H_2MoO_4 cristale albe hexagonale și *wolframic* $H_2WO_4 \sim \sim WO_3 \cdot H_2O$ pulbere galbenă-portocalie, prin tratare cu baze și carbonați alcalini se transformă în săruri denumite *cromați* ($M_2^ICrO_4$), *dicromați* ($M_2^ICr_2O_7$), *molibdați* ($M_2^IMoO_4$), *wolframați* ($M_2^IWO_4$), *manganați* ($M_2^IMnO_4$) respectiv *renați* ($M_2^IReO_4$). În cazul ruteniului și osmiului, deși nu se cunosc acizi din seria aceasta, s-au sintetizat *rutenați* $M_2^IRuO_4$ și *osmiați* $M_2^IOsO_4$.

Mn, Tc și Re în starea de oxidare (VII), se caracterizează prin posibilitatea de a forma acizi tari de tipul HMO_4, prin tratarea heptaoxizilor corespunzători cu apă. Spre deosebire de *acizii permanganic* $HMnO_4$ și *perrenic* $HReO_4$ cunoscuți numai în soluții apoase, din care nu pot fi izolați, *acidul pertehnetic* $HTcO_4$ se depune sub formă de cristale colorate în roșu-închis higroscopice, soluțiile sale fiind roz. Prin tratare cu hidroxizi alcalini se obțin săruri denumite: *permanganați* (M^IMnO_4) cristale violet, izomorfe cu perclorații și structură tetraedrică, *pertehnetații* (M^ITcO_4) cristale incolore stabile în mediu bazic și acid, *perrenații* (M^IReO_4) cristale incolore cu mare stabilitate termică. Fără a avea un acid corespunzător stării de oxidare (VII), ruteniul formează *perrutenați* de tipul M^IRuO_4; M^I = Na, K, Cs, NH_4.

8.2.6.3. OXIHIDROXIZII

Combinațiile cu compoziție intermediară între hidroxizii și oxizii metalelor în stare de oxidare (III) sau mai mare, se numesc *oxihidroxizi*. Cristalizează în rețele stratificate constituite din straturi bidimensionale infinite în care sînt fixați ionii de O^{2-} și OH^-, iar în golurile octaedrice ionii metalici M^{3+}, legăturile dintre straturi fiind legături de hidrogen. Oxihidroxizii pot fi clasificați în următoarele grupe mai importante:

- $M^{III}O(OH)$; M^{III} = Al, Ga, In, Sb, Bi, Sc, Y, La, Fe, Ni, Au;
- $M^{IV}O(OH)_2$; M^{IV} = Zr, V, ...;
- $M^{V}O(OH)_3$; M^{V} = Mo, ...;

Cei mai frecvenți oxihidroxizi sînt cei de tipul MO(OH) rezultați prin încălzirea hidroxizilor corespunzători:

$$M(OH)_3 \xrightarrow{200^\circ-250^\circ C} MO(OH) + H_2O \qquad (8-157)$$

8.2.6.4. SĂRURI BAZICE

Prin înlocuirea unuia sau a mai multor anioni din sărurile metalelor polivalente cu ioni de OH^- se obţin săruri bazice cum sînt:

— *hidroxihalogenurile:* AlF_2OH, $AlF(OH)_2$, $MgCl(OH)$, $Bi(OH)X_2$, $Ni(OH)Cl$, $Hg(OH)Cl$;

— *hidroxiazotații:* $Pb(OH)NO_3$, $Pb_3(OH)_5NO_3$, $Cr(OH)(NO_3)_2$, $Cr(OH)_2NO_3$, $Mn(OH)NO_3 \cdot H_2O$, $Fe(OH)(NO_3)_2$, $Fe(OH)_2NO_3$, $Ni(OH)NO_3 \cdot 3H_2O$, $Zn(OH)NO_3$, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$, $Hg(OH)NO_3$;

— *hidroxicarbonații:* $Pb_2CO_3(OH)_2$, $Cu_2CO_3(OH)_2$, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$;

— *hidroxisulfații:* $Al_2SO_4(OH)_4 \cdot 7H_2O$, $Cr(OH)SO_4$, $Cu_2(OH)_2SO_4$.

Din punct de vedere structural, sărurile bazice nu se încadrează în grupa combinaţiilor complexe, dar sînt constituite din reţele ionice în cadrul cărora se stabilesc şi legături de hidrogen între ionii OH^-.

8.3. SULFURI METALICE

Combinațiile metalelor cu sulful, manifestă în general un caracter mai covalent al legăturii M-S, decît al compușilor cu legături M-O. În ciuda unei analogii formale ce există între sulfuri și oxizi, primele apar într-o varietate mai mare și prezintă proprietăţi metalice mai pronunţate decît cele din urmă.

Principalele sulfuri neutre ale metalelor sînt de forma: M_2S, MS, M_2S_3, MS_2, M_2S_5, MS_3, M_2S_7 şi MS_4 în cazul osmiului. În tabela 8—21 se face o clasificare din punct de vedere structural.

8.3.1. METODE DE PREPARARE

a) Combinarea directă a elementelor la temperaturi ridicate:

$$mM + nS \rightleftharpoons M_mS_n \qquad (8-158)$$

Pe această cale se obţin majoritatea sulfurilor metalice inclusiv sulfurile metalelor tranziţionale.

b) Tratarea la cald a unor compuşi metalici (oxizi, halogenuri şi alţii) cu sulf elementar:

$$2CoO + 3S = 2CoS + SO_2 \qquad (8-159)$$

$$BeCl_2 + 3S = BeS + S_2Cl_2 \qquad (8-160)$$

c) Încălzirea metalelor sau a unor compuşi metalici (oxizi, halogenuri, etc.) în atmosferă de hidrogen sulfurat:

$$2Ga + 3H_2S \xrightarrow{800°C} Ga_2S_3 + 3H_2 \qquad (8-161)$$

$$GeCl_4 + 2H_2S \rightleftharpoons GeS_2 + 4HCl \qquad (8-162)$$

Tabela 8–21

Clasificarea sulfurilor după structură

Natura legăturilor	*Tipul sulfurilor*	M : S	*Sistemul cristalin*	*Numele structurii*	*Exemple de sulfuri din grupele:*	
					Principale	*Secundare*
	a) *Structuri tridimensionale*					
Ionice	M_2S	4 : 8	Cubic	Antifluorită	Li_2S, Na_2S, K_2S, Rb_2S	
	MS	6 : 6	Cubic	NaCl	MgS, CaS, SrS, BaS	
	M_2S_3	8 : x	Special	Th_3P_4		La_2S_3, Ce_2S_3, Pr_2S_3, ... Lu_2S_3
Covalente sau covalent-ionice	M_2S	8 : 4	Cubic	Fluorită (CaF_2)		Cu_2S, Ag_2S
	MS	6 : 6	Cubic	NaCl	PbS	EuS, LaS, α-MnS, ThS, US, PuS
		4 : 4	Cubic	Blendă	BeS	β-MnS, ZnS, CdS, HgS
		6 : 6	Ortorombic	NaCl dist.	GeS, SnS	
		4 : 4	Tetragonal	Cooperit		PtS
		4 : 4	Hexagonal	Würtzită		γ-MnS, ZnS, CdS, HgS
		6 : 6	Hexagonal (NiAs)	Nichelină		TiS, VS, NbS, CrS, FeS, CoS, NiS, US
	M_2S_3	4 : 4	Cubic	Blendă	γ-Ga_2S_3, In_2S_3	
		4 : 4	Hexagonal	Würtzită	Al_2S_3, β-Ga_2S_3	
	MS_2	6 : 6	Cubic	Pirită (FeS_2)		MnS_2, FeS_2, CoS_2, NiS_2, RuS_2, RhS_2, OsS_2
		6 : 6	Rombic	Marcasită (FeS_2)		FeS_2
	b) *Structuri stratificate*					
	MS_2	6 : 3	Hexagonal	CdI_2	SnS_2	TiS_2, ZrS_2, TaS_2, ReS_2, PtS_2
		6 : 3	Romboedric	$CdCl_2$		NbS_2, TaS_2
		6 : 3	Hexagonal	Molibdenită		MoS_2, WS_2
	Structuri în lanțuri					
	M_2S_3		Special	Th_3P_4	Sb_2S_3, Bi_2S_3	Th_2S_3, U_2S_3, Np_2S_3, Pu_2S_3, Am_2S_3, Cf_2S_3

d) Reducerea la cald a sulfaţilor metalici cu C, CO, CH_4 sau H_2:

$$Na_2SO_4 + 4C \xrightarrow{850^\circ} Na_2S + 4CO \tag{8-163}$$

$$Sc_2(SO_4)_3 + 12C = Sc_2S_3 + 12CO \tag{8-164}$$

Pe baza reacţiei 8—163 se prepară industrial Na_2S la Combinatul metalochimic din Baia-Mare.

e) Reducerea la cald a sulfurilor metalelor tranziţionale în stare de oxidare superioară, la trepte inferioare cu hidrogen molecular:

$$2TiS_2 + H_2 = Ti_2S_3 + H_2S \tag{8-165}$$

$$Cr_2S_3 + H_2 = 2CrS + H_2S \tag{8-166}$$

f) Disocierea termică a sulfurilor inferioare ale metalelor tranziţionale:

$$V_2S_3 \xrightleftharpoons{850^\circ-900^\circ C} 2VS + S \tag{8-167}$$

$$Re_2S_7 \xrightleftharpoons{250^\circ C} 2ReS_2 + 3S \tag{8-168}$$

g) Precipitarea din soluţii a ionilor metalici cu ajutorul H_2S, $(NH_4)_2S$ sau Na_2S:

$$mM^{n+} + n\ H_2S = M_mS_n + 2n\ H^+ \tag{8-169}$$

Pe această cale se prepară mai ales sulfurile metalelor tranziţionale:

$$PdCl_2 + H_2S = PdS + 2HCl \tag{8-170}$$

$$FeSO_4 + (NH_4)_2S = FeS + (NH_4)_2SO_4 \tag{8-171}$$

8.3.2. SULFURILE METALELOR DIN GRUPELE PRINCIPALE

8.3.2.1. PROPRIETĂŢI

Sulfurile metalelor alcaline cristalizează *în reţele ionice de tip antifluorită* (2—18) fiind colorate în alb-incolor cu excepţia K_2S galben-brună şi a Na_2S uneori galben-roz (tabela 8—22). Se dizolvă uşor în apă, hidrolizînd parţial conform reacţiilor de mai jos, sulfurile de sodiu, potasiu şi cesiu fiind delicvescente:

$$M_2S + H_2O \rightleftharpoons MHS + MOH \tag{8-172}$$

$$MHS + H_2O \rightleftharpoons MOH + H_2S \tag{8-173}$$

Acizii minerali diluaţi le descompun cu degajare de H_2S:

$$M_2S + 2HCl = 2MCl + H_2S \tag{8-174}$$

Prin tratarea soluţiilor concentrate de sulfuri alcaline cu sulf, sau prin topirea acestor sulfuri cu sulf, rezultă *polisulfuri* de tip M_2S_n unde $n = 1 - 7$, colorate de la galben la portocaliu.

Sulfurile metalelor alcalino-pămîntoase cristalizează în reţele ionice de tipul NaCl (fig. 2—16) cu excepţia BeS covalentă cu *reţea de tip blendă* (fig. 2—20), fiind colorate în alb-incolor cu nuanţe cenuşii iar MgS în roşu-deschis (tabela 8—23). Spre deosebire de cele alcaline, se dovedesc greu

Tabela 8–22

Sulfuri de tipul M_2S ale metalelor din grupele principale

Compusul	*Forma cristalină (tipul), aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C și comportarea la încălzire*
Li_2S	Cubică, (antifluorită)	Albă-incoloră,	1,66	975
Na_2S	Cubică, (antifluorită)	Albă, galben-roz, incoloră, delicvescentă	1,85	1180
K_2S	Cubică, (antifluorită)	Galben-brună, delicvescentă	1,80	840
Rb_2S	Cubică, (antifluorită)	Incoloră	2,91	Se descompune la 530
Cs_2S	Cristale	Albă, delicvescentă	2,61	224
Ga_2S	Pulbere; cristale	Neagră, verde	4,18	Se descompune peste 800
In_2S	Aciculară	Galben-neagră	5,87	653
Tl_2S	Tetragonală	Albastră-neagră	8,0	443 Se descompune

Tabela 8–23

Sulfuri de tipul MS ale metalelor din grupele principale

Compusul	*Forma cristalină, (tipul), aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C și comportarea la cald*
BeS	Cubică (blendă)	Alb-cenușie, se descompune în apă	2,36	
MgS	Cubică (NaCl)	Roșie-deschisă, se descompune în apă	2,79	Se descompune
CaS	Cubică (NaCl)	Incoloră	2,18	Se descompune
SrS	Cubică (NaCl)	Incoloră, cenușiu-deschisă, se descompune în apă	3,70	
BaS	Cubică (NaCl)	Incoloră, se descompune în apă	4,25	
GeS	Ortorombică (bipiramidal)	Galben-roșie	3,31	530, Sublimează 430
GaS	Pulbere	Slab-galben, întunecat	3,86	965
SnS	Ortorombică	Cenușiu-neagră	5,08	882
PbS	Cubică (NaCl)	Albastră-metalică	7,5	1114
BiS	Ortorombică, (prisme)	Cenușiu-închisă	7,7	685
PoS	Solid	Neagră		

solubile în apă, descompunîndu-se în *hidrogenosulfuri* şi parţial în hidroxizi conform reacţiei generale:

$$2MS + 2H_2O \rightleftharpoons M(SH)_2 + M(OH)_2 \qquad (8-175)$$

$$M(SH)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons M(OH)_2 + 2H_2S \qquad (8-176)$$

$$M = Be,\ Mg,\ Ca,\ Sr,\ Ba$$

Acizii minerali diluaţi le descompun cu degajare de H_2S:

$$MS + 2HCl \rightleftharpoons MCl_2 + H_2S \qquad (8-177)$$

Tratate cu sulf, ele se transformă în *polisulfuri* de tip MS_n unde $n = 4$ sau 5. Sub acţiunea radiaţiilor catodice prezintă fluorescenţă albastră (BeS, SrS, BaS) sau roşie (MgS) mai ales în prezenţa activatorilor (Ce, Sm),

Sulfurile elementelor din grupa aluminiului de tip M_2S_3 au caracter puternic covalent. Sulfura de aluminiu Al_2S_3 de culoare galben-transparent cristalizează în forme aciculare cu reţea hexagonală de tip würtzită (fig. 2–21), sulfura de indiu In_2S_3 roşie cu reţea cubică de tip blendă, spre deosebire de sulfura de taliu (III) Tl_2S_3 pulbere amorfă neagră (tabela 8–24).

Tabela 8–24

Sulfuri de tipul M_2S_3, MS_2 *şi* M_2S_5 *ale metalelor din grupele principale*

Compusul	*Forma cristalină, (tipul), aspect*	*Culoare, caracteristici generale*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C şi comportarea la încălzire*
Al_2S_3	Hexagonală (würtzită)	Galbenă, transparentă se descompune în apă	2,02	1100 Sublimează la 1550
Ga_2S_3	α, β-Hexagonală, (würtzită) γ-Cubică (blendă)	Galbenă, albă, se descompune în apă	3,65	1255
In_2S_3	Cubică (blendă)	Roşie-galbenă	4,90	1050 Sublimează la 850
Tl_2S_3	Pulbere amorfă	Neagră, se descompune în apă		260
Sb_2S_3	Rombică (catenară)	Galbenă-brună, roşie, neagră	4,64	550
Bi_2S_3	Rombică (catenară)	Brună-neagră	6,82	710, Sublimează la 310 în vid
GeS_2	Ortorombică	Albă	2,94	800, Sublimează la 600
SnS_2	Hexagonală (CdI_2)	Galben-aurie	4,5	Se descompune
Sb_2S_5	Pulbere	Galben-portocalie	4,12	Se descompune

Sulfurile din această grupă, nu pot exista în prezența apei, deoarece hidrolizează puternic, fapt pentru care nu se prepară prin reacţii de precipitare a ionilor respectivi cu ioni S^{2-}, ci numai prin reacţii în stare solidă, păstrîndu-se în vase închise în lipsa umidităţii :

$$M_2S_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2M(OH)_3 + 3H_2S \qquad (8-178)$$

$$M = Al,\ Ga,\ In,\ Tl$$

Sulfurile de indiu şi taliu nu se descompun în acizi diluaţi, cu excepţia Tl_2S_3 solubilă la cald în H_2SO_4 diluat.

Sulfura de aluminiu sublimează la 1550°C şi distilă în vid la 1100°—1250°C iar sulfura de indiu sublimează la 850°C. La cald, în curent de hidrogen molecular, Ga_2S_3 trece în GaS şi Ga_2S iar In_2S_3 în In_2S şi H_2S. Sulfura de indiu prin topire cu sulfuri alcaline formează *tiosăruri* $NaInS_2 \cdot 4H_2O$ albă şi $KInS_2$ roşie.

Galiul, indiul şi taliul formează sulfuri şi în alte stări de oxidare de tip M_2^IS şi $M^{II}S$. Sulfurile de tip M_2S se prezintă sub formă de pulberi cristaline colorate în verde-negru (Ga_2S), galben-negru (In_2S) sau albastru-negru (Tl_2S), aceasta din urmă fiind casantă, cristale tetragonale ce se topesc la 443°C. În contact cu apa şi acizii minerali se descompun, iar Ga_2S se dizolvă în hidroxizi alcalini. Prin încălzire Ga_2S disociază în elementele componente, In_2S se topeşte la 653°C după care se oxidează la In_2O_3 iar în atmosferă de H_2S trece în In_2S_3. Sulfura de taliu (I) în aer se oxidează la Tl_2O şi $Tl_2S_2O_3$:

$$2Tl_2S + 2O_2 = Tl_2O + Tl_2S_2O_3 \qquad (8-179)$$

Sulfura de galiu (II) pulbere galbenă, se topeşte la 965°C, fiind greu solubilă în apă rece, solubilă în acizi şi baze. În contact cu apă caldă sau prin încălzire în vid disproporţionează :

$$4GaS \rightleftharpoons Ga_2S_3 + Ga_2S \qquad (8-180)$$

Sulfura de indiu (II), pulbere cenuşie, se topeşte la 692°C şi se dizolvă în HCl sau HNO_3. Încălzită în vid se descompune în In_2S cu separare de sulf :

$$2InS \rightleftharpoons In_2S + S \qquad (8-181)$$

Germaniul, staniul şi plumbul în starea de oxidare (II), formează sulfuri de tipul MS, cristale ortorombice (GeS galben-roşu, SnS cenuşiu-negru) sau cubice de tip NaCl în cazul PbS de culoare albastru-metalic. Prin încălzire, GeS se topeşte la 530°C trecînd sub forma unui lichid închis la culoare, ce sublimează peste 430°C în vid.

SnS în vid se descompune în SnS_2 şi Sn, iar în aer se oxidează la SnO_2. Numai PbS, rău conducătoare de căldură şi electricitate, prin încălzire se volatilizează fără descompunere.

În stare cristalină GeS, SnS şi PbS sînt greu solubile în apă, acizi minerali sulfuri şi polisulfuri alcaline sau de amoniu.

Sulfura de germaniu GeS proaspăt precipitată se dizolvă în acizi minerali concentraţi la cald şi în polisulfuri de amoniu concentrate, în cel din urmă caz formînd o tiosare :

$$GeS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2GeS_3 \qquad (8-182)$$

Sulfura de staniu SnS de asemenea greu solubilă în apă, amoniac, sulfură de amoniu incoloră, sulfuri alcaline diluate, se dizolvă în acizi diluați și soluții concentrate de polisulfură galbenă:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3 \qquad (8-183)$$

În mediu bazic se dizolvă și în sulfuri alcaline concentrate în prezență de oxigen:

$$3SnS + 3K_2S + 3H_2O + 3/2O_2 = 2K_2SnS_3 + K_2[Sn(OH)_6] \qquad (8-184)$$

Sulfura de plumb PbS chiar proaspăt preparată se dovedește greu solubilă în sulfuri și polisulfuri alcaline.

Germaniul și staniul formează sulfuri stabile și în starea de oxidare (IV): GeS_2 pulbere cristalină albă și SnS_2 cristale hexagonale de tip CdI_2 (fig. 2—30) de culoare galben-aurie. La cald ele trec în dioxizi (GeO_2 și SnO_2) cu degajare de SO_2. Prin tratare cu acizi oxidanți (HNO_3, H_2SO_4) sau prin hidroliză sub acțiunea apei, precipită dioxizi, deobicei hidratați. De exemplu:

$$GeS_2 + 2H_2O \rightleftharpoons GeO_2 + 2H_2S \qquad (8-185)$$

Totodată SnS_2 se dizolvă și în HCl concentrat, apă regală, baze și amoniac concentrat. GeS_2 și SnS_2 prin tratare cu mono- și polisulfuri alcaline și de amoniu se transformă în tiosăruri solubile conform reacțiilor generale:

$$MS_2 + K_2S = K_2MS_3 \qquad (8-186)$$

$$MS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2MS_3 \qquad (8-187)$$

$$M = Ge,\ Sn$$

Sulfurile de Sb(III) și Bi(III), respectiv Sb_2S_3 de culoare galben-brună și Bi_2S_3 brun-neagră, structural posedă rețele rombice catenare, se topesc prima la 550°C fiind volatilă la 917°C iar cealaltă la 710°C putînd sublima în vid la 300°C.

Trisulfura de diantimoniu este solubilă în baze, hidracizi, sulfuri și polisulfuri alcaline și de amoniu conform reacțiilor:

$$Sb_2S_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2SbCl_3 + 3H_2S \qquad (8-188)$$

$$Sb_2S_3 + 2NaOH = NaSbS_2 + NaSbSO + H_2O \qquad (8-189)$$

$$Sb_2S_3 + Na_2S = 2NaSbS_2 \qquad (8-190)$$

$$Sb_2S_3 + (NH_4)_2S = 2NH_4SbS_2 \qquad (8-191)$$

$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 = 2(NH_4)_3SbS_4 + S \qquad (8-192)$$

Din contra Bi_2S_3 greu solubilă la rece în apă, acizi minerali diluați, sulfură de amoniu și polisulfuri alcaline, este solubilă la cald în acizi minerali concentrați. Topită cu Na_2S dă *tiosăruri* de tip M^IBiS_2; $M^I = Na,\ K$

În starea de oxidare (V) numai Sb_2S_5 prezintă interes. Bi_2S_5 care se obține greu prin barbotare de H_2S într-o suspensie de Bi_2O_5 în soluție diluată de KOH, fiind foarte instabilă, nu poate forma tiosăruri.

Sulfura de staniu SnS de asemenea greu solubilă în apă, amoniac, sulfură de amoniu incoloră, sulfuri alcaline diluate, se dizolvă în acizi diluaţi şi soluţii concentrate de polisulfură galbenă:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3 \qquad (8-183)$$

În mediu bazic se dizolvă şi în sulfuri alcaline concentrate în prezenţă de oxigen:

$$3SnS + 3K_2S + 3H_2O + 3/2O_2 = 2K_2SnS_3 + K_2[Sn(OH)_6] \qquad (8-184)$$

Sulfura de plumb PbS chiar proaspăt preparată se dovedeşte greu solubilă în sulfuri şi polisulfuri alcaline.

Germaniul şi staniul formează sulfuri stabile şi în starea de oxidare (IV): GeS_2 pulbere cristalină albă şi SnS_2 cristale hexagonale de tip CdI_2 (fig. 2—30) de culoare galben-aurie. La cald ele trec în dioxizi (GeO_2 şi SnO_2) cu degajare de SO_2. Prin tratare cu acizi oxidanţi (HNO_3, H_2SO_4) sau prin hidroliză sub acţiunea apei, precipită dioxizi, deobicei hidrataţi. De exemplu:

$$GeS_2 + 2H_2O \rightleftharpoons GeO_2 + 2H_2S \qquad (8-185)$$

Totodată SnS_2 se dizolvă şi în HCl concentrat, apă regală, baze şi amoniac concentrat. GeS_2 şi SnS_2 prin tratare cu mono- şi polisulfuri alcaline şi de amoniu se transformă în tiosăruri solubile conform reacţiilor generale:

$$MS_2 + K_2S = K_2MS_3 \qquad (8-186)$$

$$MS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2MS_3 \qquad (8-187)$$

$$M = Ge,\ Sn$$

Sulfurile de Sb(III) şi Bi(III), respectiv Sb_2S_3 de culoare galben-brună şi Bi_2S_3 brun-neagră, structural posedă reţele rombice catenare, se topesc prima la 550°C fiind volatilă la 917°C iar cealaltă la 710°C putînd sublima în vid la 300°C.

Trisulfura de diantimoniu este solubilă în baze, hidracizi, sulfuri şi polisulfuri alcaline şi de amoniu conform reacţiilor:

$$Sb_2S_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2SbCl_3 + 3H_2S \qquad (8-188)$$

$$Sb_2S_3 + 2NaOH = NaSbS_2 + NaSbSO + H_2O \qquad (8-189)$$

$$Sb_2S_3 + Na_2S = 2NaSbS_2 \qquad (8-190)$$

$$Sb_2S_3 + (NH_4)_2S = 2NH_4SbS_2 \qquad (8-191)$$

$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 = 2(NH_4)_3SbS_4 + S \qquad (8-192)$$

Din contra Bi_2S_3 greu solubilă la rece în apă, acizi minerali diluaţi, sulfură de amoniu şi polisulfuri alcaline, este solubilă la cald în acizi minerali concentraţi. Topită cu Na_2S dă *tiosăruri* de tip M^IBiS_2; $M^I = Na,\ K$

În starea de oxidare (V) numai Sb_2S_5 prezintă interes. Bi_2S_5 care se obţine greu prin barbotare de H_2S într-o suspensie de Bi_2O_5 în soluţie diluată de KOH, fiind foarte instabilă, nu poate forma tiosăruri.

Pentasulfura de diantimoniu Sb_2S_5 pulbere galben-portocalie, este greu solubilă în apă, solubilă în HCl concentrat, baze, carbonaţi, sulfuri alcaline şi de amoniu:

$$Sb_2S_5 + 6HCl \rightleftharpoons 2SbCl_3 + 3H_2S + 2S \qquad (8-193)$$

$$Sb_2S_5 + 6KOH = K_3SbS_4 + K_3SbO_3S + 3H_2O \qquad (8-194)$$

$$Sb_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3SbS_4 \qquad (8-195)$$

$$Sb_2S_5 + 3(NH_4)_2S_2 = 2(NH_4)_3SbS_4 + 3S \qquad (8-196)$$

Sb_2S_5 în lumină ultravioletă prezintă fluorescenţă, sub acţiunea căldurii se descompune treptat la Sb_2S_4 şi apoi la Sb_2S_3 iar în atmosferă de hidrogen se reduce la antimoniu metalic:

$$Sb_2S_5 \xrightarrow[-S]{100°C} Sb_2S_4 \xrightarrow[-S]{150°C} Sb_2S_3 \qquad (8-197)$$

$$Sb_2S_5 + 5H_2 \rightleftharpoons 2Sb + 5H_2S$$

8.3.2.2. TIOSĂRURI

După cum s-a arătat, sulfurile unor metale din grupele *IIIA—VA*, prin tratare în anumite condiţii cu sulfuri alcaline, de amoniu sau polisulfuri, se transformă în tiosăruri, combinaţii solubile în mediu apos. După starea de oxidare a metalului, deosebim următoarele tipuri de tiosăruri:

— $M^IM^{III}S_2$; M^{III} = In, Sb, Bi; M^I = Na, K, NH_4

— $M^I_2M^{IV}S_3$; M^{IV} = Ge, Sn; M^I = Na, K, NH_4 (în cazul Ge)

— $M^I_3M^VS_4$; M^V = Sb; M^I = Na, K, NH_4

Sulfurile de antimoniu Sb_2S_3 şi Sb_2S_5 se dizolvă în hidroxizi alcalini (8.189 şi 8.194), trecînd în *oxitiosăruri (oxisulfuri)* cum sînt: NaSbSO şi K_3SbO_3S. În cazul antimoniului şi bismutului se cunosc şi *halogenosulfuri* de tipul:

— $M^{III}SX$; M^{III} = Sb, Bi; X = Cl, Br, I

— M^VSX_3 M^V = Sb; X = Cl, Br

8.3.2.3. POLISULFURI

Tratînd sulfurile metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase în soluţii apoase concentrate cu sulf, rezultă polisulfuri colorate de la galben la portocaliu (tabela 8—25) de tipul:

— $M^I_2S_n$; M^I = Na, K, Rb, Cs; $n = 1-7$

— $M^{II}S_n$; M^{II} = Ca, Sr, Ba; $n = 2-7$

Tabela 8–25

Polisulfuri metalice

Compusul	*Forma cristalină, aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Punctul de topire, °C și comportarea la încălzire*
Na_2S_4	Cubică	Galbenă, higroscopic	275 Se descompune
K_2S_2	Cristale	Roșie-galbenă	470
K_2S_3	Cristale	Brună-galbenă	252
K_2S_4	Cristale	Roșie-brună	145. Se descompune la 850
K_2S_5	Cristale	Portocalie	206
Rb_2S_2		Roșie-închis	420. Volatil la 850
Rb_2S_5	Rombică	Roșie, delicvescent	225
Rb_2S_6		Brună-roșie	201
Cs_2S_2	Pulbere amorfă	Roșie-închisă, higroscopic	460
Cs_2S_3	Foițe	Galbenă	217
Cs_2S_4		Galbenă	Se descompune la 160
Cs_2S_6		Roșie-brună	186
BaS_4	Pulbere	Galbenă	Se descompune la 300

De exemplu, prin încălzirea sulfurii de sodiu cu sulf se obține:

$$Na_2S + S = Na_2S_2 \qquad (8-198)$$

Menționăm că din soluțiile polisulfurilor alcaline se depun cristalohidrați de tipul $M^I_2S_n \cdot xH_2O$ unde $x = 1 - 8$.

8.3.2.4. HIDROGENOSULFURILE (SULFURILE ACIDE)

Saturînd soluțiile hidroxizilor alcalini cu hidrogen sulfurat sau hidrolizînd parțial sulfurile metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase, se obțin *hidrogenosulfuri de tipul* M^IHS *sau* $M^{II}(HS)_2$ conform reacțiilor generale:

$$MOH + H_2S \rightleftharpoons MHS + H_2O \qquad (8-199)$$

$$M_2S + H_2O \rightleftharpoons MHS + MOH \qquad (8-200)$$

În tabela 8–26 se descriu cele mai importante hidrogenosulfuri.

Tabela 8–26

Hidrogenosulfuri metalice

Compusul	*Forma cristalină, aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Punctul de topire, °C și comportarea la încălzire*
LiHS	Pulbere	Albă, higroscopică	
NaHS	Rombică aciculară	Incoloră, albă	350
KHS	Rombică	Galbenă, delicvescentă	463
$Ca(HS)_2 \cdot 6H_2O$	Prisme	Incoloră	Se descompune la 15–18
$Sr(HS)_2$	Cristalină		Se descompune
$Ba(HS)_2$ $4H_2O$	Rombică		Se descompune

8.3.6. SULFURILE METALELOR TRANZIȚIONALE

Sulfuri de tipul M_2S

Dintre metalele tranziționale, Cu, Ag, Au, Pd și Hg formează sulfuri de tipul M_2S. Sulfurile de Cu(I) și Ag(I) prezintă cîte două modificații cristaline: una cubică de culoare cenușiu-neagră și rețea de tip fluorită (fig. 2–17), alta ortorombică, sub formă de prisme negre plumburii (tabela 8–27). Au_2S,

Tabela 8–27

Sulfuri de tipul M_2S ale metalelor tranziționale

Compusul	*Forma cristalină, (tipul), aspect*	*Culoarea*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C și comportarea la încălzire*
Cu_2S	Ortorombică Hexagonală Cubică (fluorită)	Neagră	5,6	1100
Ag_2S	Cubică (fluorită) Ortorombică	Cenușiu-neagră	7,32	825 Se descompune
Au_2S	Pulbere amorfă	Brună-închis		Se descompune la 420
Hg_2S	Pulbere amorfă	Brună-neagră		Se descompune la 0°C
Pd_2S	Pulbere amorfă	Verde-cenușie	7,30	Se descompune la 800

Hg_2S şi Pd_2S sînt substanţe pulverulente, amorfe de culoare brun-închis sau verde-cenuşiu în cazul Pd_2S. La cald, Cu_2S şi Ag_2S reacţionează cu oxigenul şi hidrogenul şi se dizolvă în acid azotic. Prin tratare cu cianuri alcaline, Cu_2S, Ag_2S şi Au_2S trec în soluţie sub formă de ioni complecşi conform reacţiei generale:

$$M_2S + 4NaCN = 2Na[M(CN)_2] + Na_2S \qquad (8-201)$$

Sulfura de Au(I) se dizolvă şi în sulfuri alcaline formînd *tiosăruri*:

$$Au_2S + Na_2S = 2Na[AuS] \qquad (8-202)$$

$$Au_2S + 3Na_2S = 2Na_3[AuS_2] \qquad (8-203)$$

Sulfura mercuroasă Hg_2S este nestabilă şi se descompune chiar la 0°C

$$Hg_2S \xrightleftharpoons{0°C} HgS + Hg \qquad (8-204)$$

Sulfuri de tipul MS

Numeroase metale tranziţionale în starea de oxidare (II) printre care: Y, La, Eu, Ti, V, Nb, Cr, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg şi U formează sulfuri de tipul MS. Cele mai multe sulfuri din această grupă (TiS, VS, NbS, CrS, FeS, CoS, NiS şi US) cristalizează în reţele hexagonale de tipul nichelinei sau în reţele cubice de tipul CsCl (ZrS, HfS, NbS, TcS, ReS) (fig. 2—24). Sulfurile de zinc şi cadmiu, dimorfe cristalizează în reţele cubice de tipul blendei (fig. 2—20) şi hexagonale de tipul würtzitei (fig. 2—21) iar MnS trimorfă, pe lîngă aceste reţele mai utilizează şi pe cea cubică de tip NaCl(2—16). În reţele de tipul NaCl mai cristalizează LaS şi EuS iar sulfura de platină PtS în reţea de tip cooperit (fig. 8—12). Sulfurile metalice de tipul MS pot să apară atît sub formă cristalină cît şi pulverulentă, în general fiind foarte variat colorate de la roşu (TiS, YS, HgS) la roşu-argintiu (CoS), auriu (LaS), verde-roz sau închis la culoare (MnS, PtS), galben-portocaliu (CdS), brun-negru (TiS, FeS, PdS, AgS) la negru sau negru-cenuşiu (VS, NbS, CrS, ReS, NiS, RhS, CuS, AuS, HgS), aşa cum rezultă din tabela 8—28.

Spre deosebire de YS şi LaS compuşi greu fuzibili, avînd punctele de topire 2040° respectiv 1970°C, TiS este stabilă numai la temperatura camerei, iar AuS are o stabilitate redusă la cald. Sulfurile de V, Cr, Mn, Pd, Pt şi Cu prin încălzire se descompun uşor în elemente iar cele de Zn, Cd şi Hg sublimează la 1185°, 1750° respectiv 583,5°C.

Încălzite puternic, reacţionează cu oxigenul transformîndu-se în oxizi de tipul MO sau în oxizi superiori:

$$MS + 3/2O_2 \xrightarrow{950°-1100°C} MO + SO_2 \qquad (8-205)$$

$$3CoS + 5O_2 \xrightarrow{684°C} Co_3O_4 + 3SO_2 \qquad (8-206)$$

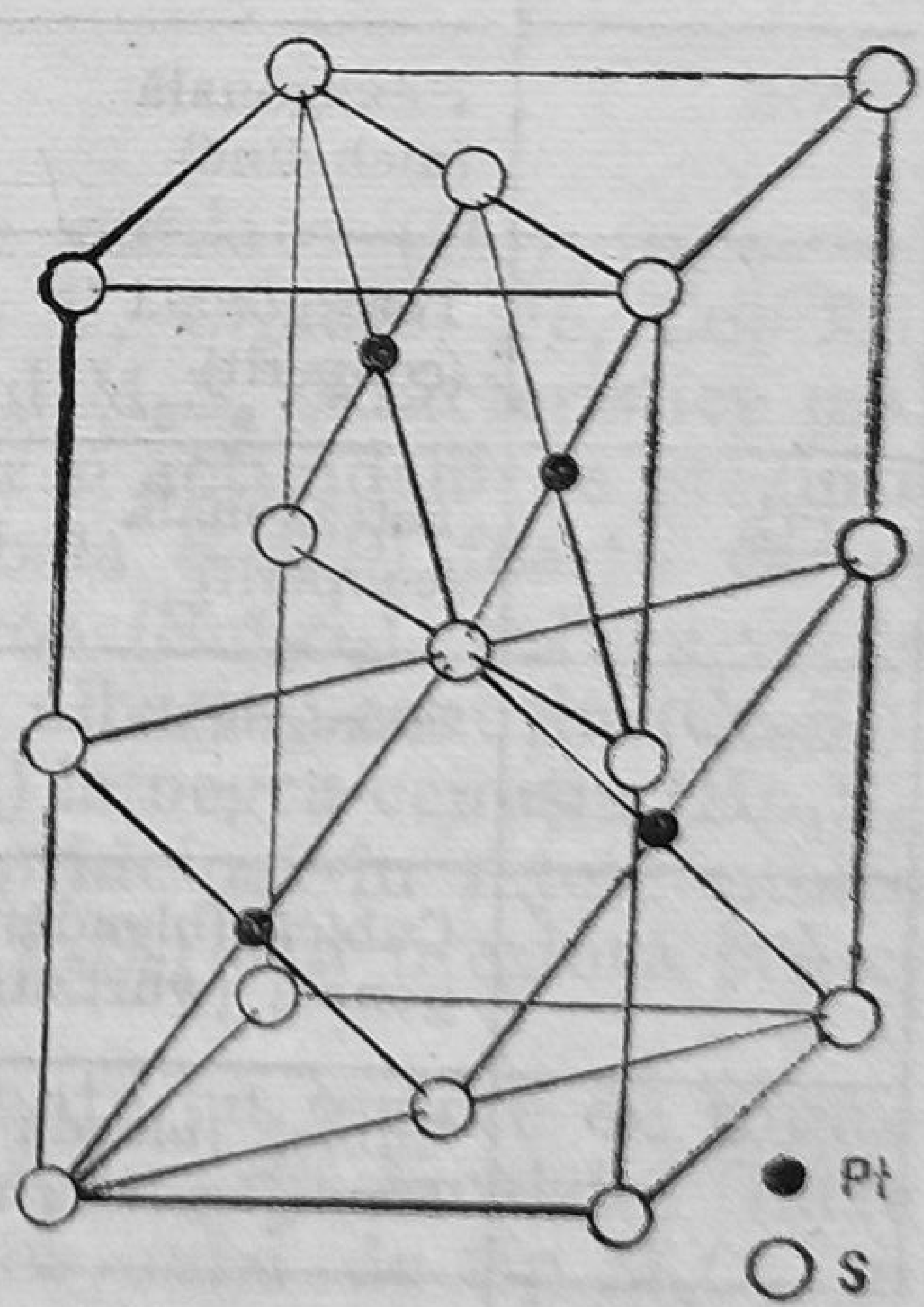


Fig. 8.12 Reţea de tip cooperit PtS.

Tabela 8–28

Sulfuri de tipul MS ale metalelor tranziționale

Compusul	*Forma cristalină, (tipul) aspect*	*Culoarea*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C și comportarea la încălzire*
YS	Cristale	Roșie	4,51	2040
LaS	Cubică (NaCl)	Aurie	5,76	1970
TiS	Hexagonală (CdI_2) Cubică (CsCl)	Roșie, brună, neagră		Se descompune
VS	Cubică (CsCl) Hexagonală (nichelină)	Neagră	4,20	Se descompune
NbS	Cubică (CsCl) Hexagonală (nichelină)	Neagră		
CrS	Hexagonală (nichelină)	Neagră-cenușie	4,1	1550 Se descompune
MnS	α-Cubică (NaCl) β-Cubică (blendă) γ-Hexagonală (würtzită)	Verde sau roz	3,99	Se descompune
FeS	Hexagonală (nichelină)	Neagră-brună	4,84	1193 Se descompune
CoS	Hexagonală (nichelină)	Roșie-arginite	5,45	1116
NiS	Hexagonală (nichelină)	Neagră	5,3	797
PdS	Tetragonală (cooperit)	Brună-neagră		950 Se descompune
PtS	Tetragonală (cooperit)	Verde-închis, neagră	8,84	
CuS	Hexagonală	Neagră	4,6	Se descompune la 220
ZnS	Cubică (blendă) hexagonală (würtzită)	Incoloră	4,1	1850 Sublimează la 1185
CdS	Cubică (blendă) Hexagonală (würtzită)	Galbenă-portocalie	4,82	1750
HgS	Cubică (blendă) Hexagonală	Roșie sau neagră	7,73	Sublimează la 583,5

Sulfurile de Cu, Zn şi Hg în anumite condiţii se pot sulfatiza conform reacţiei :

$$MS + 2O_2 = MSO_4 \qquad (8-207)$$

În aer umed ReS şi FeS se oxidează la cald trecînd în $HReO_4$ respectiv $Fe(OH)_3$:

$$2ReS + 9/2O_2 + 2H_2O = HReO_4 + HReO_3S + H_2SO_4 \qquad (8-208)$$

$$2FeS + 3H_2O + 3/2O_2 = 2Fe(OH)_3 + 2S \qquad (8-209)$$

Procesul de oxidare al sulfurii feroase, poate fi modificat în favoarea Fe_3O_4 dacă se lucrează în vapori de apă :

$$3FeS + 4H_2O = Fe_3O_4 + 3H_2S + H_2 \qquad (8-210)$$

În atmosferă de hidrogen molecular sau sub acţiunea altor reducători, majoritatea sulfurilor de tip MS, prin încălzire se reduc separînd metal şi degajînd H_2S :

$$MS + H_2 \rightleftharpoons M + H_2S \qquad (8-211)$$

Sulfurile de Mn, Fe, Co, Cu, Zn şi Cd substanţe greu solubile în apă, se dizolvă uşor în acizi minerali diluaţi. Sulfurile de V, Pd şi Cu se dizolvă în acid azotic iar PdS şi HgS numai în apă regală. De asemenea NiS, RhS şi PtS se dovedesc greu solubile în acizi, RhS şi PtS fiind greu solubile chiar şi în apă regală. Prin tratare cu $(NH_4)_2S$, sulfurile de Nb, Pd şi Pt trec în soluţie, cele de V şi Hg numai sub acţiunea sulfurilor alcaline. În cazul HgS rezultă *tiosăruri de tipul* $M_2^IHgS_2$ instabile faţă de apă, care le descompune hidrolitic. Cianurile alcaline solubilizează sulfurile de Cd şi Cu ca rezultat al unor procese de complexare :

$$MS + 4KCN \rightleftharpoons K_2[M(CN)_4] + K_2S \qquad (8-212)$$

$$M = Cd,\ Cu$$

Sulfurile de tipul M_2S_3

Următoarele metale tranziţionale în stare de oxidare (III) formează sulfuri de tipul M_2S_3: Sc, Y, La, Ln, Nb, Ti, V, Cr, Mo, Fe, Co, Rh, Ir, Pt, Au, Th, U, Np, Pu, Am. Sulfurile de tipul M_2S_3 caracteristice mai ales metalelor de subgrupa scandiului, lantanidelor şi actinidelor se prezintă sub formă de pulberi amorfe sau cristaline (tabela 8—29) foarte variat colorate de la galben (Sc_2S_3, Gd_2S_3), la galben-roz (Sm_2S_3), galben-verde (Fe_2S_3), verde-negru (Nd_2S_3, Ti_2S_3, V_2S_3, Nb_2S_3), albastru-cenuşiu (Co_2S_3), brun-închis (Y_2S_3, La_2S_3, Ce_2S_3, Cr_2S_3, Ir_2S_3, Au_2S_3) la negru-cenuşiu (Mo_2S_3, Rh_2S_3, Pt_2S_3, Ac_2S_3, U_2S_3). Ele cristalizează în principal în reţele cubice (La_2S_3, Ce_2S_3, Np_2S_3, Pu_2S_3, Am_2S_3), monocline (Y_2S_3) sau prezintă structuri catenare (Th_2S_3, Np_2S_3) întocmai ca Sb_2S_3.

Spre deosebire de Y_2S_3, La_2S_3, şi Sm_2S_3, substanţe cu puncte de topire înalte de circa 2000°C, celelalte sulfuri de tip M_2S_3 prin încălzire între 1100°—1500°C disociază în elemente sau trec în oxizi de tip M_2O_3, în unele cazuri chiar în oxizi superiori, de exemplu :

$$V_2S_3 + 11/2O_2 = V_2O_5 + 3SO_2 \qquad (8-213)$$

Tabela 8–29

Sulfuri de tipul M_2S_3 ale metalelor tranziționale

Compusul	*Forma cristalină, (tipul), aspect*	*Culoarea*	*Densitatea* g/cm³	*Punctul de topire, °C și comportarea la încălzire*
Y_2S_3	Monoclină	Brună-cenușie	3,87	1900
La_2S_3	Cubică	Galbenă-roșie, brună	4,99	2100
Ti_2S_3	Pulbere metalică	Verde-neagră		
V_2S_3	Plăci, pulbere	Verde-neagră, verzuie	4,7	Se descompune
Cr_2S_3	Pulbere, cristale	Brun-negru neagră	3,77	
Mo_2S_3	Ace, oțel	Cenușiu-oțel	5,91	Se descompune la 1200
Fe_2S_3	Pulbere amorfă	Galbenă-verde neagră-cenușie	4,3	Se descompune
Co_2S_3	Cristale oțel strălucitoare	Albastră, cenușie	4,8	
Rh_2S_3	Pulbere	Cenușiu-neagră		500
Ir_2S_3	Solid	Brună		1050 Se descompune
Au_2S_3	Pulbere amorfă	Brună-neagră	8,75	Se descompune la 197

Sulfurile de Au(III) și Rh(III) se descompun cu separare de pulberi metalice la 197°C și 500°C. Încălzite în atmosferă de hidrogen molecular, sulfurile de tip M_2S_3 se reduc la sulfuri de tip MS iar în prezență de sulf trec în sulfuri superioare, de exemplu:

$$V_2S_3 + H_2 \xrightleftharpoons{1100^\circ C} 2VS + H_2S \qquad (8-214)$$

$$V_2S_3 + 2S \xrightleftharpoons{400^\circ C} V_2S_5 \qquad (8-215)$$

În contact cu apa, sulfurile de Sc, Y, La, Ln și Cr hidrolizează cu degajare de hidrogen sulfurat:

$$M_2S_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2M(OH)_3 + 3H_2S \qquad (8-216)$$

Hidroliza Fe_2S_3 este însoțită și de oxidarea sulfului:

$$Fe_2S_3 + 3H_2O + 3/2O_2 = 2Fe(OH)_3 + 3S \qquad (8-217$$

Toate sulfurile de tip M_2S_3 practic sînt insolubile în apă, iar cele din grupa III*B* și a lantanidelor se dizolvă în acizi minerali diluați, spre deosebire de cele de Fe, Co şi altele care se descompun cu degajare de H_2S. Sulfurile de Ti, V, Nb, Cr şi Ir se dizolvă în HNO_3 concentrat, cele de Cr, Mo şi Au în apă regală iar Pt_2S_3 foarte rezistentă la agenţii chimici nu se dizolvă nici în apă regală. Sulfurile de V, Nb, Cr, Au şi Ir tratate cu sulfuri alcaline, formează *tiosăruri de tipul:* M^IVS_3, $M^I_3VS_4$, M^ICrS_2, M^IAuS_2, de exemplu:

$$Au_2S_3 + Na_2S = 2Na[AuS_2] \qquad (8-218)$$

Totodată sulfura de Au(III) se solubilizează şi în cianuri alcaline.

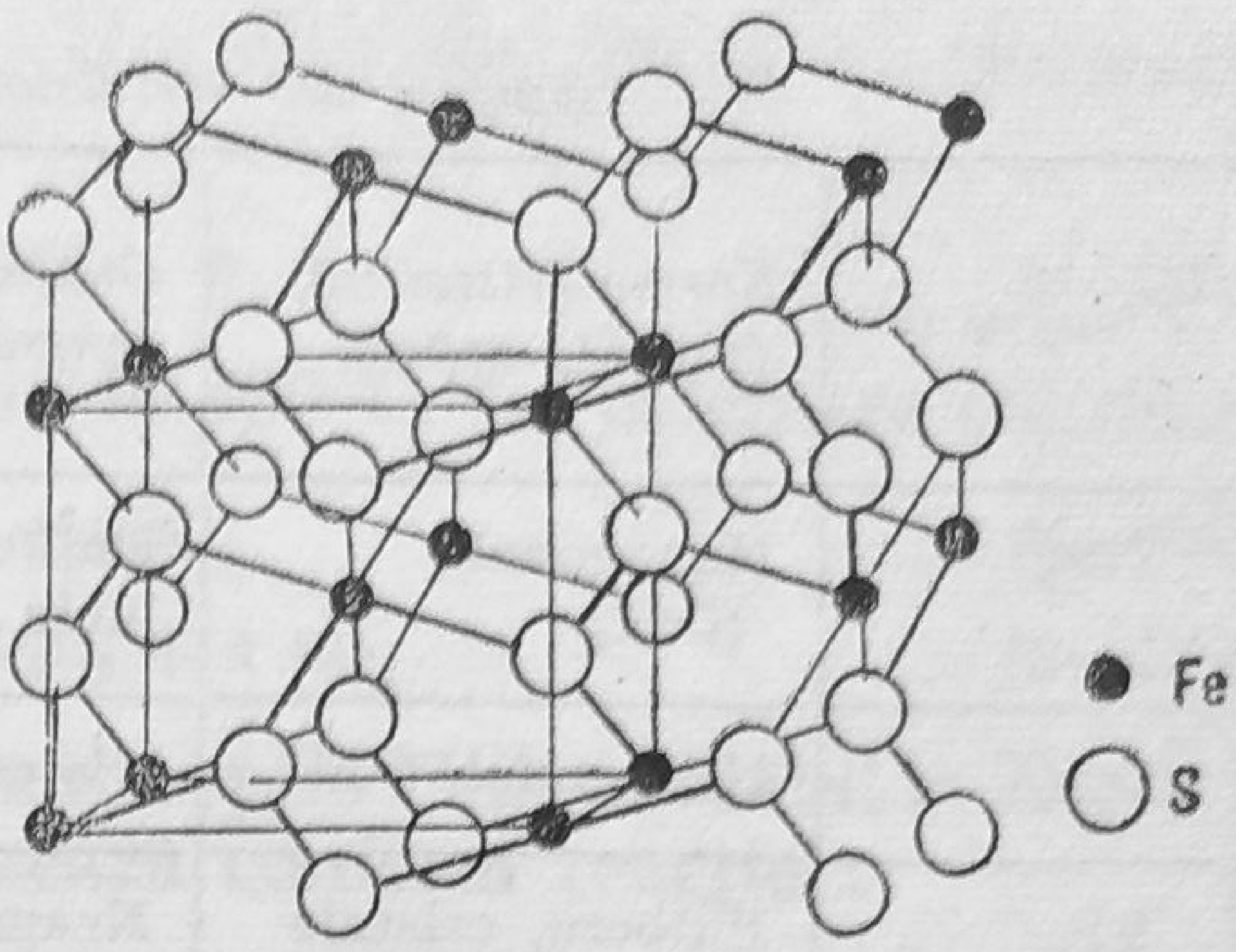


Fig. 8.13 Reţeaua marcasitei FeS_2.

$$Au_2S_3 + 8KCN = 2K[Au(CN)_4] + 3K_2S \qquad (8-219)$$

Sulfuri de tipul MS_2

Un număr important de metale tranziţionale în starea de oxidare (IV) formează disulfuri de tipul MS_2, printre care se află: Ti, Zr, V, Nb, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Zn, Th, U.

Tipul de reţea caracteristic acestei grupe de sulfuri, este cel al piritei FeS_2 (fig. 2—25), întîlnit la MnS_2, RuS_2, OsS_2, CoS_2, RhS_2 şi NiS_2. Disulfura de fier FeS_2 poate cristaliza şi într-o reţea rombică de tip marcasită (fig. 8—13) cu coordinare 6 : 6. *Un alt tip de reţea frecvent întîlnit în cadrul acestei grupe de sulfuri metalice este cel al iodurii de cadmiu cu structură stratificată* (fig. 2—30) în cazul TiS_2, ZrS_2, PtS_2, TaS_2, ReS_2 sau tipul $CdCl_2$ (fig. 2—31), specific NbS_2 şi TaS_2. Sulfurile de Mo şi W cristalizează tot într-o reţea stratificată, în care fiecare atom metalic este plasat la centrul a şase atomi de sulf dispuşi în colţurile unei prisme triunghiulare (fig. 8—14), denumită reţea molibdenită. US_2 cristalizează în reţea tetragonală (tabela 8—30).

Disulfurile metalelor tranziţionale sînt substanţe colorate de la galben (TiS_2, FeS_2), la brun în diferite nuanţe (IrS_2, PdS_2, PtS_2, ThS_2), cenuşiu (TaS_2, WS_2, NiS_2, US_2, ZrS_2), pînă la negru (VS_2, NbS_2, MoS_2, MnS_2, ReS_2, CoS_2, RuS_2, OsS_2) cu luciu metalic, fiind stabile la aer, apă şi acizi diluaţi. Disulfura de molibden MoS_2 se dizolvă în acizi minerali concentraţi, TiS_2, ReS_2, CoS_2, PtS_2 în HNO_3 concentrat, iar CoS_2, PdS_2, ThS_2 în apă regală. O parte dintre ele (TiS_2, MnS_2, US_2) prin tratare cu acizi se descompun, iar TaS_2, MoS_2 şi RuS_2 prin fierbere cu HNO_3 sau apă regală se transformă în Ta_2O_5, H_2MoO_4 respectiv $HRuO_4 \cdot PdS_2$

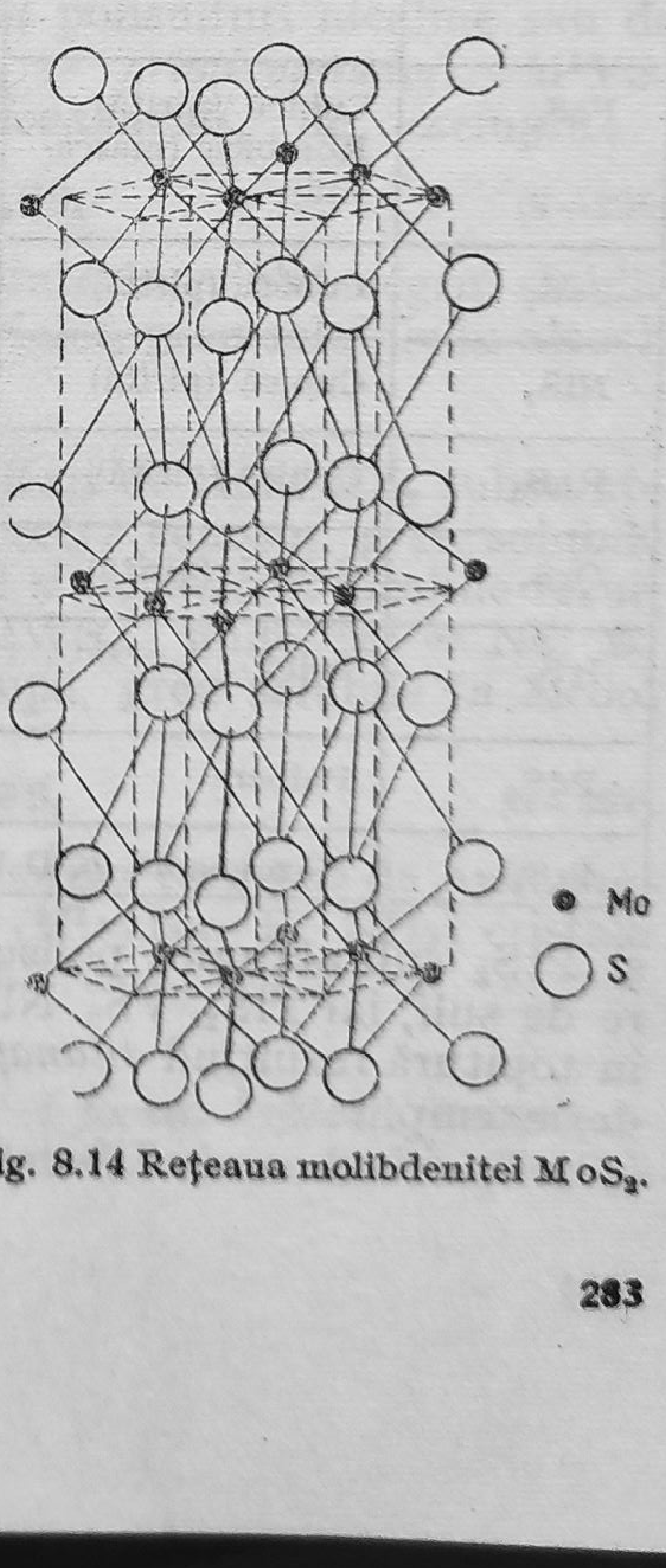


Fig. 8.14 Reţeaua molibdenitei MoS_2.

Tabela 8–30

Sulfuri ale metalelor tranziționale de tipul MS_2

Compusul	*Forma cristalină, (tipul), aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Densitatea,* g/cm³	*Punctul de topire,* °C *și comportarea la încălzire*
TiS_2	Hexagonală (CdI_2)	Galbenă, luciu metalic		
ZrS_2	Hexagonală (CdI_2)	Violetă-cenușie	3,87	Greu fuzibilă
VS_2	Pulbere, cristale	Neagră		Se descompune la 1300
NbS_2	Romboedrică ($CdCl_2$)	Neagră		
TaS_2	Hexagonală (CdI_2) sau Romboedrică ($CdCl_2$)	Cenușie, aspect metalic		
MoS_2	Hexagonală (molibdenită)	Neagră lucioasă, diamagnetică	4,80	Sublimează la 450
WS_2	Hexagonală (molibdenită)	Cenușiu-închisă, reflexe albastre, paramagnetică	7,5	Se descompune
MnS_2	Cubică (pirită)	Neagră, roșie-brună, paramagnetică	3,46	170. Se descompune
ReS_2	Hexagonală (CdI_2)	Neagră	7,5	Volatilă, se descompune
FeS_2	Cubică (pirită) Rombică (marcasită)	Galbenă strălucitoare		
CoS_2	Cubică (pirită)	Neagră	4,26	
NiS_2	Cubică (pirită)	Cenușie	4,31	
RuS_2	Cubică (pirită)	Cenușiu-neagră	6,99	
OsS_2	Cubică (pirită)	Neagră		Se descompune
IrS_2	Solid	Brună		Se descompune la 300
PdS_2	Pulbere	Brună-închisă		Se descompune
PtS_2	Hexagonală (CdI_2)	Brună-închisă		

și PtS_2 sub acțiunea polisulfurilor alcaline se descompun în MS cu separare de sulf, iar TiS_2, VS_2, NbS_2, TaS_2 și RuS_2 reacționează cu bazele mai ales în topitură rezultînd *titanați*, *vanadați*, *niobați*, *tantalați* respectiv *rutenați*, de exemplu:

$$TiS_2 + 6KOH = K_2TiO_3 + 2K_2S + 3H_2O \qquad (8-220)$$

Prin încălzire puternică, disulfurile de V, Mo, Mn, Re, Th și U disociază în MS și sulf:

$$MS_2 \xrightleftharpoons{170°C-1300°C} MS + S \tag{8-221}$$

MoS_2 și ReS_2 sînt volatile, prima sublimînd la 450 °C. La calcinare sulfurile

$$MS_2 + 3O_2 = MO_2 + 2SO_2 \tag{8-222}$$

$$2\ FeS_2 + 11/2\ O_2 = Fe_2O_3 + 4\ SO_2 \tag{8-223}$$

de tip MS_2 trec în dioxizii corespunzători cu excepția FeS_2 oxidabil la Fe_2O_3: iar în prezența umidității FeS_2 se sulfatizează conform reacției:

$$FeS_2 + H_2O + 7/2\ O_2 = FeSO_4 + H_2SO_4 \tag{8-224}$$

RuS_2 și OsS_2 la cald se descompun în elemente, ZrS_2 fiind foarte greu fuzibilă. Încălzite la 800 °C în atmosferă de hidrogen, disulfurile se reduc la metalul respectiv:

$$MS_2 + 2\ H_2 \rightleftharpoons M + 2\ H_2S \tag{8-225}$$

WS_2 și MnS_2 au proprietăți paramagnetice, MoS_2 fiind diamagnetică.

Sulfuri de tipul M_2S_5

Vanadiul și molibdenul pot forma pentasulfuri: V_2S_5 pulbere colorată în brun-închis și Mo_2S_5 pulbere neagră.

Pentasulfura de divanadiu greu solubilă în apă, se dizolvă în acizi și hidroxizi alcalini cu formare de *oxitiovanadați de tipul:* $M^I_3VOS_3$, $M^I_3VO_3S$, $M^I_4V_2OS_6$, $M^I_4V_2O_2S_5$, $M^I_4V_2O_5S_2$, substanțe cristaline colorate în roșu, roșu-brun la portocaliu, compusul $K_4V_2OS_6 \cdot 3H_2O$ asemănîndu-se cu $KMnO_4$. Totodată, V_2S_5 se dizolvă în sulfuri și polisulfuri alcaline sau de amoniu rezultînd *tiovanadați de tipul:* $M^I_3VS_4$ — *ortotiovanadați*, M^IVS_3 *-monometatiovanadați* și $M^I_4H_2V_6S_{18}$ *hexametatiovanadați*, de exemplu:

$$V_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3VS_4 \tag{8-226}$$

$(NH_4)_3VS_4$ cristalizează în prisme rombice colorate în violet-negru stabile la rece, solubile în apă, dînd soluții colorate în violet, greu solubile în alcool.

Sulfuri de tipul MS_3

Molibdenul, wolframul și iridiul, formează sulfuri de tipul MS_3 substanțe pulverulente colorate în brun, brun-negru respectiv cenușiu, greu solubile în apă și acizi. MoS_3 și WS_3 se dizolvă în sulfuri și polisulfuri alcaline rezultînd *tiomolibdați* $M^I_2MoS_4$ și *tiowolframați* $M^I_2WS_4$, unde $M^I = Na$, K, Cs, NH_4, cristale roșii-portocalii, solubile în apă, greu solubile în alcool și eter:

$$WS_3 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2WS_4 \tag{8-227}$$

Tratate cu hidroxizi alcalini se solubilizează în urma formării de *oxitiomolibdați* $M^I_2MoSO_3$ sau *oxitiowolframați* $M^I_2WSO_3$; (M^I=Na, K, NH_4) cristale galben-aurii, solubile în apă, insolubile în alcool.

Sulfuri de tipul M_2S_7

Tehnețiul și reniul rămîn singurele metale ce pot forma heptasulfuri dimetalice stabile izolabile, substanțe pulverulente colorate în brun-închis (Tc_2S_7)

şi brun-negru (Re_2S_7). La cald Re_2S_7 se descompune în ReS_2 şi sulf, iar în atmosferă de hidrogen se reduce la reniu metalic:

$$Re_2S_7 \xrightleftharpoons{600\,°C} 2ReS_2 + 3S \qquad (8-228)$$

$$Re_2S_7 + 7H_2 \rightleftharpoons 2Re + 7H_2S \qquad (8-229)$$

De altfel Tc_2S_7 se comportă la fel în atmosferă de hidrogen molecular. Prin ardere în aer, heptasulfurile dimetalice trec în heptaoxizii dimetalici:

$$M_2S_7 + 21/2O_2 = M_2O_7 + 7SO_2 \qquad (8-230)$$

Tratate cu acid azotic, ele se oxidează la $HTcO_4$ şi $HReO_4$. Spre deosebire de Re_2S_7, Tc_2S_7 se dizolvă în HCl şi se volatilizează în curent de clor la 100 °C. Heptasulfura de direniu se dizolvă în sulfuri alcaline formînd *tioperrenaţi* de tipul M^IReO_3S în care M^I = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4. Se cunosc şi compuşi de tipul M^IReS_4 rezultaţi prin acţiunea îndelungată a H_2S asupra perrenaţilor.

Sulfuri de tip MS_4

Dintre toate metalele, *numai osmiul este capabil să formeze o sulfură de tipul OsS_4*, în starea de oxidare maximă teoretică (VIII), sub forma unui precipitat brun-închis, solubil în acid azotic diluat.

Tiosăruri. Sulfurile unor metale tranziţionale, prin tratare cu sulfuri alcaline, de amoniu sau polisulfuri, aşa cum s-a arătat mai înainte, se dizolvă cu formare de *tiosăruri*, ce pot fi clasificate în următoarele tipuri principale:

- $M^I\overset{*}{M}{}^IS$; $\overset{*}{M}{}^I$ = Cu, Au — $M^I_3M^VS_4$ sau $M^IM^VS_3$; M^V = V;
- $M^I_2M^{II}S_2$; M^{II} = Hg; — $M^I_2M^{VI}S_4$; M^{VI} = Mo, W
- $M^IM^{III}S_2$; M^{III} = Cr, Fe, Au; — $M^IM^{VII}S_4$; M^{VII} = Re

în toate cazurile M^I = Na, K.

8.4. SELENURI METALICE

Combinaţiile metalelor cu selenul, reamintesc sulfurile şi polisulfurile corespunzătoare, ele putînd fi neutre de tipul: M_2Se, MSe, M_2Se_3, MSe_2, M_2Se_3, M_3Se_4, $M^{II}Ln_2Se_4$ sau acide de tipul MHSe. În tabela 8—31 se prezintă clasificarea lor după tip şi structură.

8.4.1. METODE DE PREPARARE

a) Direct din elemente, prin topirea lor sau tratarea pulberilor metalice la cald cu vapori de selen:

$$mM + nSe \rightleftharpoons M_mSe_n \qquad (8-231)$$

b) Metalele alcaline dizolvate în amoniac lichid, reacţionează cu o soluţie de selen în amoniac lichid, formînd selenuri metalice.

Tabela 8–31

Clasificarea selenurilor metalice după tip și structură

Tipul	*Exemple*	*Rețeaua cristalină, (tipul)*
M_2Se	Li_2Se, Na_2Se, K_2Se, Rb_2Se, Cs_2Se Cu_2Se, Ag_2Se, Hg_2Se Tl_2Se	Cubică (antifluorită) Cubică Tetragonală
MSe	$MgSe$, $CaSe$, $SrSe$, $BaSe$, $PbSe$ $BeSe$, β-$MnSe$, $ZnSe$, $CdSe$, $HgSe$ $TlSe$ $GaSe$, $SnSe$ $EuSe$, $YbSe$, α-$MnSe$, $ThSe$ $ZrSe$, $HfSe$, $NbSe$, $TaSe$, $ReSe$ $TiSe$, VSe, $CrSe$, $FeSe$, $NiSe$, $CoSe$ γ-$MnSe$, $CdSe$	Cubică (NaCl) Cubică (blendă) Tetragonală — Cubică (NaCl) Cubică (CsCl) Hexagonală (nichelină) Hexagonală (würtzită)
M_2Se_3	Bi_2Se_3 Al_2Se_3, Ga_2Se_3, Sb_2Se_3 La_2Se_3, Ce_2Se_3, Nd_2Se_3, Sm_2Se_3, Ho_2Se_3, Pr_2Se_3, Gd_2Se_3 γ-Pu_2Se_3	Rombică — Specială Th_3P_4 Specială Th_3P_4
MSe_2	$SnSe_2$, $NbSe_2$, $AuSe_2$ $TiSe_2$, $ZrSe_2$, VSe_2	— Hexagonală (CdI_2)
$M^{II}Ln_2Se_4$	$SrLn_2Se_4$; $Ln = Tb, Dy, Er, Yb, Lu, Y$ $BaLn_2Se_4$; $Ln = Sm, Gd, Dy, Yb, Lu, Y$ $EuLn_2Se_4$; $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy,$ $Ho, Er, Tm, Yb,$	Specială Th_3P_4 Specială Th_3P_4 Specială Th_3P_4
M_3Se_4	La_3Se_4	Specială Th_3P_4

c) Din soluții conținînd ioni metalici, prin precipitare cu un curent de H_2Se:

$$mM^{n+} + nH_2Se = M_mSe_n + 2nH^+ \qquad (8-232)$$

Pe această cale se prepară: Cu_2Se, Hg_2Se, Tl_2Se, $ZnSe$, $PbSe$, $MnSe$, $FeSe$, $CoSe$, Sb_2Se_3, Bi_2Se_3, $SnSe_2$, $MoSe_2$ și altele.

d) Reducerea la cald a seleniților sau seleniaților metalici cu cărbune:

$$2CuSeO_4 + 6C = Cu_2Se + SeO_2 + 6CO \qquad (8-233)$$

e) Prin reacții dintre oxizii metalici și SeO_2 la cald:

$$4Cu_2O + 7SeO_2 = Cu_2Se + 6CuSeO_3 \qquad (8-234)$$

f) Selenurile de tip M_2Se se obțin prin reducerea celor de tip MSe la cald în atmosferă de hidrogen:

$$2MSe + H_2 \rightleftharpoons M_2Se + H_2Se \qquad (8-235)$$

8.4.2. SELENURILE METALELOR DIN GRUPELE PRINCIPALE

Selenurile metalelor din grupele principale se pot clasifica în:

- M_2Se; M = Li, Na, K, Rb, Ga(I), Tl(I)
- MSe; M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ga(II), Tl(II), Sn(II), Pb(II)
- M_2Se_3; M = Al, Ga, Sb, Bi
- MSe_2; M = Sn

Selenurile metalelor alcaline (tabela 8—32), *cristalizează în rețele cubice de tip antifluorită* (fig. 2—18) asemănător cu oxizii de tip M_2O, fiind colorate în alb. În contact cu apa se descompun hidrolitic cu formare de hidroxid şi degajare de H_2Se:

$$M_2Se + 2H_2O \rightleftharpoons 2MOH + H_2Se \tag{8-236}$$

Tabela 8—32

Selenuri metalice

Compusul	*Forma cristalină, (tipul), aspect*	*Culoarea*	*Densitatea,* g/cm³	*Punctul de topire,* °C *şi comportarea la încălzire*
Na_2Se	Cubică (antifluorită)	Albă		
K_2Se	Cubică (antifluorită)	Albă	2,85	
Tl_2Se	Tetragonală	Cenuşie		340
$CaSe$	Cubică (NaCl)		7,59	
$GaSe$	Foiţe unsuroase	Roşu-închis, brune	5,03	960
$SnSe$	Cristale	Cenuşie	6,17	861
$PbSe$	Cubică (NaCl)	Cenuşie	8,10	1065
Ga_2Se_3	Cristale	Roşietic-neagră	4,92	1020
Sb_2Se_3	Cristale	Cenuşie		611
Bi_2Se_3	Rombică	Neagră	6,82	710, se descompune
Cu_2Se	Cubică	Neagră	6,74	1130
Ag_2Se	Cubică	Cenuşiu-deschisă	8,0	880, se descompune
$MnSe$	α-Cubică (NaCl) β-Cubică (blendă) γ-Hexagonală (würtzită)	Cenuşie	5,59	
$CoSe$	Hexagonală (nichelină)	Galbenă	7,65	Se topeşte la roşu
$ZnSe$	Cubică (blendă)	Albă-cenuşie	5,46	
$CdSe$	Cubică (blendă) Hexagonală (würtzită)	Roşie cenuşiu-brună	5,81	1350
$HgSe$	Cubică (blendă)	Cenuşie	7,1—8,9	Sublimează

Selenurile metalelor alcalino-pămîntoase precum și selenura de plumb, posedă rețele de tipul NaCl (fig. 2—16) cu excepția BeSe cubică cu rețea de tip blendă (fig. 2—20). Dintre celelalte selenuri menționăm TlSe cu rețea tetragonală și Bi_2Se_3 cu rețea rombică. Selenurile metalelor din grupele III*A*—VI*A* spre deosebire de cele din grupa II*A*, sînt greu solubile în apă și parțial chiar și în acizi, reacția cu acizii minerali fiind o reacție de descompunere cu degajare de H_2Se:

$$Al_2Se_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2AlCl_3 + 3H_2Se \qquad (8-237)$$

Hidrogenoselenurile, săruri de tipul M^IHSe rezultă la neutralizarea H_2Se în prima treaptă cu hidroxizi alcalini sau din hidroliza parțială a selenurilor alcaline:

$$H_2Se + MOH \rightleftharpoons MHSe + H_2O \qquad (8-238)$$

$$M_2Se + H_2O \rightleftharpoons MHSe + MOH \qquad (8-239)$$

Structura hidrogenoselenurilor alcaline (NaHSe, KHSe și RbHSe) este cubică de tipul NaCl (fig. 2—16). Se cunosc și *poliselenuri* de tipul $M^I_2Se_n$ unde $n = 1 - 6$ analoage polisulfurilor.

8.4.3. SELENURILE METALELOR TRANZIȚIONALE

Metalele tranziționale și cele din grupa II*B*, formează selenuri de tipul:

— M_2Se; M = Cu, Ag, Hg;
— MSe; M = Eu, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Tc, Re, Fe, Co, Ni, Pd, Cu, Zn, Cd, Hg, Th;
— MSe_2; M = Ti, Zr, V, Nb, Au.

Selenurile din aceste grupe cristalizează mai ales în rețele cubice, hexagonale sau speciale de tip Th_3P_4. Selenurile cubice sînt de tipul NaCl (EuSe, YbSe, α-MnSe, ThSe), CsCl (ZrSe, HfSe, NbSe, TaSe, ReSe) sau de tip blendă β-MnSe, ZnSe, CdSe, HgSe). Cele hexagonale au structură de tip nichelină (TiSe, VSe, CrSe, FeSe, NiSe, CoSe), de tip CdI_2 ($TiSe_2$, $ZrSe_2$, VSe_2) sau de tip würtzită (γ-MnSe, CdSe). Selenurile lantanidelor cristalizează în rețele de tip special Th_3P_4, iar un număr restrîns de selenuri aparțin rețelelor tetragonale (Tl_2Se, TlSe) sau rombice (Bi_2Se_3).

Selenurile metalelor tranziționale, apar mai colorate decît sulfurile corespunzătoare, de la roșu (CdSe), la galben (CoSe) pînă la cenușiu-închis sau negru (Cu_2Se, Ag_2Se, MnSe, HgSe). Punctele de topire relativ ridicate se găsesc cuprinse între 880°—1350°C. Selenura de mercur are proprietatea de a sublima la încălzire, iar CuSe la roșu se descompune în Cu_2Se și Se metalic. Toate selenurile metalelor tranziționale sînt substanțe greu solubile în apă, iar sub acțiunea acizilor minerali se descompun cu degajare de H_2Se.

8.5. TELURURI METALICE

Combinațiile metalice cu telurul se aseamănă cu sulfurile și selenurile metalice, putînd fi clasificate după tip în M_2Te, MTe, M_2Te_3, MTe_2, MTe_3, M_3Te_4, MTe_4. În tabela 8—33 se prezintă clasificarea lor după tip și struc-

Tabela 8–33

Clasificarea telururilor metalice după tip și structură

Tipul	*Exemple*	*Rețeaua cristalină (tipul)*
M_2Te	Li_2Te, Na_2Te, K_2Te, Rb_2Te, Cs_2Te Ga_2Te Cu_2Te, Ag_2Te Au_2Te	Cubică (antifluorită) Cubică (blendă) Cubică (NaCl) Triclină
MTe	CaTe, SrTe, BaTe, SnTe, PbTe, YbTe GaTe, BiTe, CrTe, CuTe ZrTe, HfTe, NbTe, TaTe, TcTe, ReTe BeTe, BiTe, ZnTe, CdTe, HgTe FeTe, NiTe, CoTe, VTe, MnTe MgTe, ZnTe	Cubică (NaCl) — Cubică (CsCl) Cubică (blendă) Hexagonală (nichelină) Hexagonală (würtzită)
MTe_2	$MnTe_2$, $RuTe_2$, $OsTe_2$ $AuTe_2$ $TiTe_2$ $SnTe_2$, $TaTe_2$, $MoTe_2$, WTe_2, $NiTe_2$, $RhTe_2$, $PdTe_2$ $IrTe_2$, $PtTe_2$, $AuTe_2$	Cubică (pirită) Rombică, triclină Hexagonală (CdI_2) — —
M_2Te_3	Bi_2Te_3 Ln_2Te_3; Ln = La, Ce, Pr, Nd Ga_2Te_3, Sb_2Te_3, Ni_2Te_3	Romboedrică Specială Th_3P_4 —
MTe_3	$MoTe_3$, $IrTe_3$	—
M_3Te_4	U_3Te_4	Specială Th_3P_4
MTe_4	$NbTe_4$, $TaTe_4$	Antiprismatică
$M^{II}Ln_2Te_4$	$CaLn_2Te_4$, $PbLn_2Te_4$; Ln = lantanid ușor	Specială Th_3P_4

tură. De asemenea se mai cunosc și alte tipuri de telururi, de exemplu: Cu_4Te_3, $Ag_{12}Te_7$ și altele. Telururile de fier, cobalt și nichel, în realitate constituie faze intermetalice ale sistemelor respective.

8.5.1. METODE DE PREPARARE

a) Direct din elemente, prin topirea metalelor în amestec cu telur metalic:

$$nTe + mM \rightleftharpoons M_mTe_n \tag{8–240}$$

b) Telururile metalelor alcaline se pot obține și prin reacția dintre elemente în amoniac lichid.

c) Telururile metalelor grele se sintetizează tratînd halogenurile metalice cu pulbere de telur în curent de CO_2 la 750°–900°C:

$$mMX_n + nTe \xrightarrow{750°-900°C} M_mTe_n + m \cdot n/2X_2 \tag{8–241}$$

Pe aceasta cale se obțin: $IrTe_2$, $RuTe_2$, $OsTe_2$, $PdTe_2$ și $PtTe_2$.

d) Prin reacția dintre oxizii metalici și halogenurile de telur la cald:

$$M_mO_n + nTeX_2 = M_mTe_n + n/2O_2 + {}_nX_2 \qquad (8-242)$$

În particular Ag_2Te se obține prin precipitarea cu telur metalic dintr-o soluție de $AgNO_3$:

$$4AgNO_3 + 3Te + 2H_2O = 2Ag_2Te + TeO_2 + 4HNO_3 \qquad (8-243)$$

8.5.2. PROPRIETĂȚI

După structură ele aparțin mai ales rețelelor cubice, hexagonale sau de tip special Th_3P_4. Telururile cubice sînt de tip NaCl (Cu_2Te, Ag_2Te, CaTe, SrTe, BaTe, SnTe, PbTe, EuTe, YbTe), de tip blendă (Ga_2Te, BeTe, BiTe, ZnTe, CdTe, HgTe), de tip CsCl (TbTe, ZrTe, HfTe, NbTe, TaTe, TcTe,

Tabela 8–34

Telururi metalice

Compusul	*Forma cristalină, (tipul) aspect*	*Culoarea*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C*
Li_2Te	Cubică (antifluorită)	Incoloră		
Na_2Te	Cubică (antifluorită)	Incoloră		
K_2Te	Cubică (antifluorită)	Incoloră		
Ag_2Te	Cubică (NaCl)	Cenușie	8,5	955
Au_2Te	Triclină		9,04	
CoTe	Hexagonală (nichelină)		7,59	
GaTe	Solid unsuros	Neagră	5,44	824
SnTe	Cubică (NaCl)	Cenușie	6,48	780
PbTe	Cubică (NaCl)	Albă	8,16	917
ZnTe	Cubică	Roșie	6,34	1238,5
CdTe	Cubică (blendă)	Neagră	6,20	1041
Ga_2Te_3	Cristale	Neagră	5,57	780
Sb_2Te_3	Cristale	Cenușie		629
Bi_2Te_3	Romboedrică	Cenușie	7,7	573
$AuTe_2$	Rombică Triclină	Galbenă	8,2–9,3	472

d) Prin reacţia dintre oxizii metalici şi halogenurile de telur la cald:

$$M_mO_n + nTeX_2 = M_mTe_n + n/2O_2 + {}_nX_2 \qquad (8-242)$$

În particular Ag_2Te se obţine prin precipitarea cu telur metalic dintr-o soluţie de $AgNO_3$:

$$4AgNO_3 + 3Te + 2H_2O = 2Ag_2Te + TeO_2 + 4HNO_3 \qquad (8-243)$$

8.5.2. PROPRIETĂŢI

După structură ele aparţin mai ales reţelelor cubice, hexagonale sau de tip special Th_3P_4. Telururile cubice sînt de tip NaCl (Cu_2Te, Ag_2Te, CaTe, SrTe, BaTe, SnTe, PbTe, EuTe, YbTe), de tip blendă (Ga_2Te, BeTe, BiTe, ZnTe, CdTe, HgTe), de tip CsCl (TbTe, ZrTe, HfTe, NbTe, TaTe, TcTe,

Tabela 8—34

Telururi metalice

Compusul	*Forma cristalină, (tipul) aspect*	*Culoarea*	*Densitatea,* g/cm³	*Punctul de topire,* °C
Li_2Te	Cubică (antifluorită)	Incoloră		
Na_2Te	Cubică (antifluorită)	Incoloră		
K_2Te	Cubică (antifluorită)	Incoloră		
Ag_2Te	Cubică (NaCl)	Cenuşie	8,5	955
Au_2Te	Triclină		9,04	
CoTe	Hexagonală (nichelină)		7,59	
GaTe	Solid unsuros	Neagră	5,44	824
SnTe	Cubică (NaCl)	Cenuşie	6,48	780
PbTe	Cubică (NaCl)	Albă	8,16	917
ZnTe	Cubică	Roşie	6,34	1238,5
CdTe	Cubică (blendă)	Neagră	6,20	1041
Ga_2Te_3	Cristale	Neagră	5,57	780
Sb_2Te_3	Cristale	Cenuşie		629
Bi_2Te_3	Romboedrică	Cenuşie	7,7	573
$AuTe_2$	Rombică Triclină	Galbenă	8,2—9,3	472

ReTe), antifluorită (Li_2Te, Na_2Te, K_2Te, Rb_2Te, Cs_2Te) sau de tip pirită ($MnTe_2$, $RuTe_2$, $OsTe_2$). Cele hexagonale au structură de tip nichelină (FeTe, NiTe, CoTe, TiTe, VTe, MnTe), würtzită (MgTe, ZnTe) sau de tip CdI_2 ($TiTe_2$). Telururile lantanidelor cristalizează în rețele de tip special Th_3P_4, iar un număr restrîns de telururi aparțin sistemelor : triclin (Au_2Te), rombic ($AuTe_2$), romboedric (Bi_2Te_3) uneori cu coordinare antiprismatica ($NbTe_4$, $TcTe_4$).

Telururile metalelor alcaline, substanțe incolore, solubile în apă, se deosebesc esențial de cele ale metalelor grele colorate de la roșu (ZnTe), la galben ($AuTe_2$), cenușiu (Ag_2Te, SnTe, Sb_2Te_3, Bi_2Te_3) pînă la negru (GaTe, Ga_2Te_3, CdTe), greu solubile în apă și nestabile la acțiunea acizilor minerali. SnTe și $SnTe_2$ se descompun chiar sub acțiunea sulfurilor alcaline. În soluții apoase, telururile matalelor alcaline se colorează în roșu datorită formării de *politelururi* de tip $M^I_2Te_n$.

În cazul Na_2Te se pot obține următoarele politelururi : Na_2Te_2 (violet), Na_2Te_3 (roșu-închis), Na_2Te_4 și Na_2Te_6 (roșu-brun).

Densitățile telururilor variază între 2,5—9,3, iar punctele de topire între 780°—1300°C. Din punct de vedere magnetic TeCr este feromagnetică, iar Ga_2Te_3 diamagnetică.

În tabela 8—34 se dau cîteva exemple de telururi metalice.

9

HALOGENURI
ŞI
PSEUDOHALOGENURI METALICE

9.1. GENERALITĂŢI

Elementele metalice reacţionează cu halogenii transformîndu-se în combinaţii de tipul MX_n, în realitate săruri ale hidracizilor corespunzători, cu $n = 1 - 5$ pentru metalele din grupele principale şi cu $n = 1 - 7$ pentru metalele tranziţionale, excepţie făcînd OsF_8 unde n atinge valoarea maximă opt. Spre a evalua posibilităţile oferite de halogeni în formarea de combinaţii cu metalele, reamintim că structural fiecare posedă în stratul de valenţă cîte 7 electroni: doi situaţi într-un orbital ns şi cîte cinci în orbitalii np (fig. 9—1), configuraţia generală a lor fiind de tipul ns^2np^5:

$$_{9}F\ [He]\ 2s^2p^5;\quad _{35}Br[Ar]\ 3d^{10}4s^2p^5;$$

$$_{17}Cl[Ne]\ 3s^2p^5;\quad _{53}I\ [Kr]\ 4d^{10}5s^2p^5.$$

Aceasta justifică tendinţa halogenilor de a realiza configuraţia electronică a gazului rar următor, prin captarea unui electron. Totodată, la halogeni se remarcă o serie de deosebiri de structură şi comportare datorite creşterii razelor atomice de la fluor la iod şi a efectului de ecranare al electronilor exteriori, de către electronii învelişurilor interioare. Astfel, dacă la fluor, între stratul de valenţă şi nucleu nu se interpun decît doi electroni ai stratului $1s^2$, începînd cu clorul, electronii de valenţă sînt tot mai puternic ecranaţi, fapt care determină o slăbire a atracţiei nucleului asupra lor. Orbitalii de valenţă fiind mai difuzi, raza atomilor creşte şi totodată, diferenţele între nivelele de energie ale obitalilor ns şi np faţă de nd fiind mai mici, devine posibilă promovarea electronilor din orbitalii ns şi np în orbitalii nd, cu formarea de orbitali $\pi(pd)$ şi hibridizări spd^2, lucru nerealizabil la fluor.

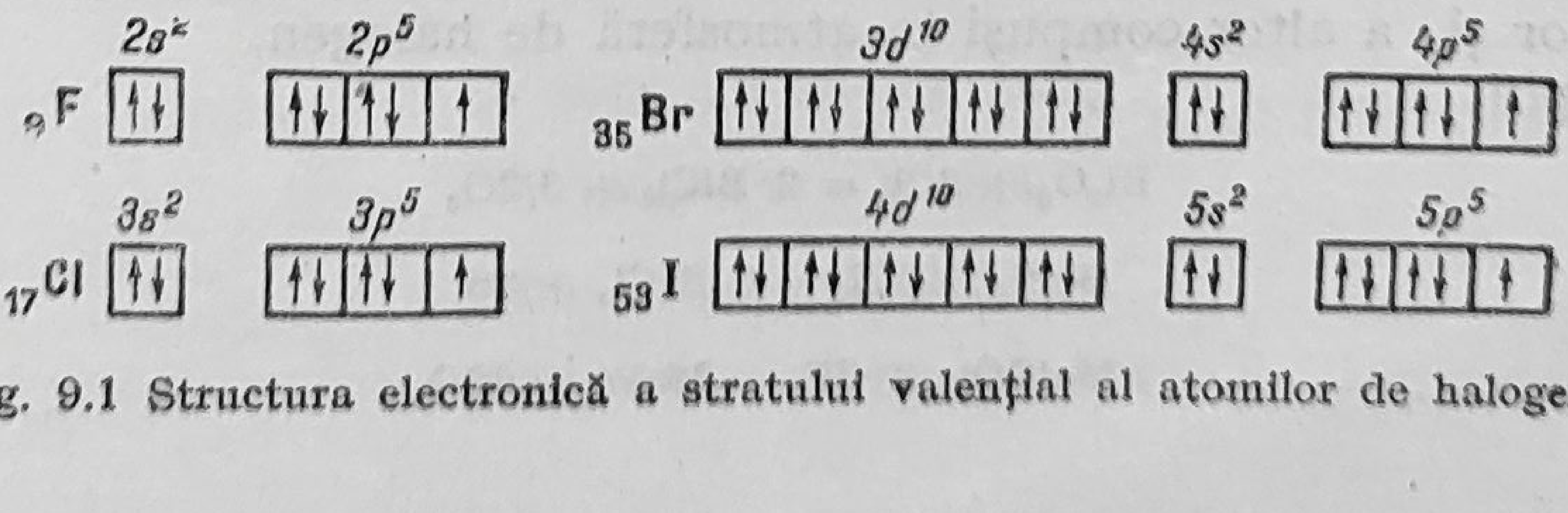


Fig. 9.1 Structura electronică a stratului valenţial al atomilor de halogeni.

De asemenea, la iod raza atomică fiind foarte mare nu mai este posibilă existenţa de legături π(*pd*). Caracterul legăturii chimice M-X în general este dat de valoarea polarităţii, el scăzînd în sensul: F > Cl > Br > I. În grupele principale, caracterul polar al legăturii M-X creşte de sus în jos, iar în perioadele mici, precum şi la începutul şi sfîrşitul celor mari, creşte de la stînga la dreapta sistemului periodic.

Punctele de topire şi de fierbere, precum şi stabilitatea termică a halogenurilor scad de la fluoruri la ioduri. Halogenurile în stările de oxidare superioare ale metalelor polivalente, sînt mai puţin stabile la temperaturi ridicate, decît halogenurile celorlalte stări de oxidare. După comportarea faţă de apă, halogenurile se pot calsifica în:

— halogenuri uşor solubile, disociabile fără hidroliză (halogenurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase);

— halogenuri hidrolizabile în contact cu apa, cu atît mai intens cu cît starea de oxidare a metalului este mai mare şi raza ionului mai mică (halogenurile de Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Fe şi altele);

— halogenuri greu solubile în apă, slab disociabile, cu proprietatea de a forma compuşi coordinativi, hidroxoacizi, caracterizaţi prin faptul că nu hidrolizează aproape de loc (CdI_2, $HgCl_2$, $AuCl_3$, $PtCl_4$ şi altele).

Spre deosebire de halogenurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase, puţin apte a forma combinaţii complexe, halogenurile metalelor tranziţionale au proprietăţi remarcabile de a genera astfel de compuşi, mai ales acidocomplecşi cu fluorul.

9.2. METODE DE PREPARARE A HALOGENURILOR

Numeroasele metode de preparare utilizate la sinteza uneia dintre cele mai vaste clase de combinaţii anorganice pot fi clasificate după cum urmează:

a) Acţiunea halogenurilor asupra pulberilor metalice la temperaturi nu prea ridicate, în scopul obţinerii de halogenuri anhidre în stare de oxidare maximă:

$$M + n/2X_2 \rightleftharpoons MX_n \qquad (9-1)$$

unde X = F, Cl, Br, I

De exemplu:

$$Sn + 2Cl_{2(liq)} \rightleftharpoons SnCl_4 \qquad (9-2)$$

$$Nb + 5/2\ Cl_2 \xrightleftharpoons{250° - 300°C} NbCl_5 \qquad (9-3)$$

b) Încălzirea oxizilor, hidroxizilor, sulfurilor, azoturilor, carburilor, carbonililor şi a altor compuşi în atmosferă de halogen.

De exemplu:

$$Bi_2O_3 + 3Cl_2 = 2\ BiCl_3 + 3/2O_2 \qquad (9-4)$$

$$Sc_2S_3 + 3Cl_2 = 2\ ScCl_3 + 3S \qquad (9-5)$$

$$Mo(CO)_6 + 3F_2 = MoF_6 + 6CO \qquad (9-6)$$

Un caz particular, îl constituie sintezele în prezența unor reducători (C, CO, P, S, etc.) capabili să fixeze oxigenul din oxizi:

$$Cr_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2CrCl_3 + 3CO \qquad (9-7)$$

c) Acțiunea hidracizilor asupra metalelor cu potențiale de oxidare pozitive, reacțiile fiind însoțite de degajare de hidrogen:

$$M + n\ HX = MX_n + n/2\ H_2 \qquad (9-8)$$

unde M = Mg, Zn, Cd, Fe, Ni, Sn, ...

d) Tratarea oxizilor, hidroxizilor, carbonaților, sulfurilor sau a altor compuși cu acizi halogenați, de exemplu:

$$Cr_2O_3 + 6HF = 2CrF_3 + 3H_2O \qquad (9-9)$$

$$Bi(OH)_3 + 3HCl = BiCl_3 + 3H_2O \qquad (9-10)$$

$$MnCO_3 + 2HCl = MnCl_2 + CO_2 + H_2O \qquad (9-11)$$

$$Sb_2S_5 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3\ H_2S + 2S \qquad (9-12)$$

e) Disocierea termică a compușilor în stare de oxidare superioară:

$$MX_n \rightleftharpoons MX_{n-1} + 1/2X_2 \qquad (9-13)$$

$$M = Mn,\ Pt,\ Au, \ldots$$

De exemplu:

$$PtCl_4 \xrightleftharpoons{370\,°C} PtCl_2 + Cl_2 \qquad (9-14)$$

$$AuCl_3 \xrightleftharpoons{288\,°C} AuCl + Cl_2 \qquad (9-15)$$

$$MnCl_4 \xrightleftharpoons{-10\,°C} MnCl_2 + Cl_2 \qquad (9-16)$$

f) Disproporționarea unor halogenuri în stări de oxidare intermediare, în curent de azot, la cald:

$$2MX_n \rightleftharpoons MX_{n-1} + MX_{n+1} \qquad (9-17)$$

M = Ti, Ta, V, ..., de exemplu:

$$2TiCl_3 \xrightleftharpoons{330°C} TiCl_2 + TiCl_4 \qquad (9-18)$$

$$3TaCl_3 \xrightleftharpoons{500°C} 2TaCl_2 + TaCl_5 \qquad (9-19)$$

g) Reducerea halogenurilor superioare cu metale sau hidrogen molecular, la cald:

$$3\ SbCl_5 + 2\ Sb = 5\ SbCl_3 \qquad (9-20)$$

$$TiCl_4 + Ti = 2\ TiCl_2 \qquad (9-21)$$

$$VCl_4 + H_2 = VCl_3 + 2\ HCl \qquad (9-22)$$

$$MoCl_5 + H_2 = MoCl_3 + 2\ HCl \qquad (9-23)$$

h) Oxidarea halogenurilor inferioare în atmosfera halogenului corespunzător lá cald:

$$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4 \qquad (9-24)$$

$$SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5 \qquad (9-25)$$

i) Deplasarea din soluţie prin precipitare electrochimică cu metale:

$$3Hg_2Cl_2 + 2Bi = 2BiCl_3 + 6Hg \qquad (9-26)$$

$$3HgF_2 + 2Sb = 2SbF_3 + 3Hg \qquad (9-27)$$

$$HgCl_2 + Sn = SnCl_2 + Hg \qquad (9-28)$$

9.3. HALOGENURILE METALELOR DIN GRUPELE PRINCIPALE

Metalele din grupele principale formează halogenuri de tip MX_n, pentru $n = 1 - 5$, putînd fi clasificate în:

Halogenuri ionice, cuprinzînd halogenurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase (cu excepţia celor de beriliu), fluorura de aluminiu AlF_3, precum şi halogenurile de Tl(I). Structura lor cristalină este cubică cu reţele de tip NaCl, CsCl, CaF_2, rombică de tip rutil sau stratificată de tip CdI_2 ori $CdCl_2$ (tabela 9—1).

Halogenuri covalente, specifice beriliului şi elementelor din grupele III*A*—V*A*. Primele formează polimeri în lanţ, cum este cazul $(BeCl_2)_n$ (fig. 2—39) sau dimeri de tipul Al_2X_6, Ga_2X_6, In_2X_6, unde X = Cl, Br, I, combinaţii ce pot fi tratate şi ca deficiente în electroni, posedînd legături σ delocalizate, tricentrice polielectronice. La elementele din grupele IV*A* şi V*A*, caracterul covalent este mai pronunţat la compuşii în stările de oxidare superioară. Din această cauză, GeF_4 se prezintă sub forma unui gaz incolor, $GeCl_4$, $SnCl_4$ şi $PbCl_4$ lichide incolore, ultimul fiind galben, iar SbF_5 şi $SbCl_5$ lichide uleioase incolore, în comparaţie cu compuşii analogi în stările de oxidare inferioare, substanţe solide cu puncte de topire mult mai ridicate. Clorurile, bromurile şi iodurile covalente, ale metalelor polivalente în general au o stabilitate mai mică decît a fluorurilor corespunzătoare.

Tetraiodurile de Ge şi Sn cristalizează în reţele moleculare, în care molecule tetraedrice de GeI_4 sau SnI_4 ocupă nodurile unei reţele cubice după o simetrie octaedrică.

Halogenurile elementelor polivalente, în stare de oxidare superioară, au posibilităţi sporite de a forma combinaţii complexe, acidosăruri cu număr de coordinare şase (octaedrice) ca de exemplu: $M_2^I[SnCl_6]$, $M_2^I[PbCl_6]$. $M^I[SbF_6]$. În cazul atomilor cu raze mari, numărul de coordinare poate creşte la şapte şi chiar la opt: $M_2^I[SbF_7]$. $M_4^I[SnF_8]$, $M_4^I[PbF_8]$, $M_3^I[BiF_8]$.

9.3.1. HALOGENURI DE TIP MX

Halogenurile metalelor alcaline, alcătuiesc o grupă de substanţe ionice tipice, avînd structură cristalină cubică de tipul NaCl (fig. 2—16) cu excepţia α-RbCl, CsCl, CsBr şi CsI care adoptă reţeaua cubică centrată intern de

Tabela 9–1

Clasificarea după structură a principalelor halogenuri metalice

Tipul halogenurii	M:X	*Sistemul cristalin sau coordinarea*	*Numele structurii*	*Exemple de halogenuri metalice din grupele*	
				principale	*secundare*
1	2	3	4	5	6
MX	6 : 6	Cubic	NaCl	LiF, LiCl, LiBr, LiI, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KF, KCl, KBr, KI, RbF, β-RbCl, RbBr, RbI, CsF, CsCl (> 450 °C)	AgF, AgCl, AgBr, α-AgI
	8 : 8	Cubic	CsCl	α-RbCl, CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr, β-TlI	
	4 : 4	Cubic	Blendă		CuF, CuCl, CuBr, CuI
	4 : 4	Hexagonal	Würtzită		β-AgI
		Tetragonal			Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2I_2
MX_2	8 : 4	Cubic	Fluorită (CaF_2)	CaF_2, SrF_2, BaF_2, $SrCl_2$, β-PbF_2,	CuF_2, CdF_2, HgF_2, EuF_2
	6 : 3	Tetragonal	Rutil (TiO_2)	MgF_2	CrF_2, MnF_2, FeF_2, CoF_2, NiF_2, PdF_2, ZnF_2
	4 : 9	Rombic		$CaCl_2$, $SrBr_2$, $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaI_2	
	6 : 3	Hexagonal stratificat	CdI_2	$MgBr_2$, MgI_2, CaI_2, GeI_2, PbI_2	$TiCl_2$, TiI_2, MnI_2, $FeBr_2$, FeI_2, $CoBr_2$, CoI_2, ZnI_2, CdI_2, YbI_2

Tabela 9.1 (continuare)

Tipul halogenurii	M : X	*Sistemul cristalin sau coordinarea*	*Numele structurii*	*Exemple de halogenuri metalice din grupele*	
				principale	*secundare*
1	2	3	4	5	6
MX_2	6 : 3	Romboedric stratificat		$MgCl_2$	$MnCl_2$, $MnBr_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $NiBr_2$, NiI_2, $RuCl_2$, $RhCl_2$, $PtCl_2$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $CdCl_2$, $CdBr_2$
		Hexagonal			VCl_2, VBr_2, VI_2, $CrBr_2$
	9 :4(5)	Rombic		$SnCl_2$, $SnBr_2$, α-PbF_2, $PbCl_2$, $PbBr_2$	$HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2
		Monoclin		SnF_2, SnI_2	
		Tetragonal în lanț		$(BeCl_2)_n$	
		Rombic (moleculară)			$CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$
MX_3	8 :4(6)	Cubic		SbF_3, BiF_3	YF_3, NbF_3, TaF_3
	6 : 3	Cubic	ReO_3		MoF_3
		Trigonal-prismatică +5	UF_3		UF_3, AmF_3
		Trigonal-prismatică +3	UCl_3		$LaCl_3$, $LaBr_3$, $AcCl_3$, $AcBr_3$, UCl_3, UBr_3, $NpCl_3$, $NpBr_3$, $CfBr_3$

		Trigonal-prismatică +2	$PuBr_3$		YF_3, LaI_3, CeI_3, PrI_3, $NdBr_3$, NdI_3, $SmBr_3$, $EuBr_3$, $GdBr_3$, UI_3, β-$NpBr_3$, NpI_3, $PuBr_3$, PuI_3, $AmBr_3$, AmI_3, $CmBr_3$
	6 : 3	Hexagonal-stratificată	LaF_3		LaF_3, CeF_3, $CeCl_3$, $CeBr_3$, PrF_3, $PrCl_3$, $PrBr_3$, NdF_3, $NdCl_3$
	6 : 3	Hexagonal-stratificată	Hidrargilită	$AlCl_3$, $InCl_3$, $TlCl_3$	
	6 : 2	Romboedrică stratificată	BiI_3	SbI_3, BiI_3	$CrCl_3$, $CrBr_3$
	6 : 2	Romboedrică stratificată	CdI_2		FeF_3, $FeCl_3$
		Rombo-edrică			ScF_3, $ScCl_3$, YCl_3, VF_3, CrF_3
		Rețele moleculare (tetraedrice)		Al_2X_6, Ga_2X_6 ; $X=Cl$, Br, I	Cu_2X_2 (vapori), Fe_2X_6 (vapori), Co_2Cl_6, Au_2X_6 ($X=Cl$, Br, I), Cu_2Cl_2, Nb_2X_{10}, Ta_2X_{10}
MX_4		Rețele moleculare (tetraedrice)		GeI_4, SnI_4	$TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4, $ZrCl_4$
		Monoclin			ZrF_4, HfF_4
		Antiprismatic			ThF_4, PaF_4, UF_4, AmF_4, CmF_4, BkF_4
		Dodecaedric			$ThCl_4$, $PuCl_4$, UCl_4, $NpCl_4$, $ThBr_4$, $PaBr_4$, ThI_4, PaI_4
MX_6		Cubic	Octaedric		MoF_6, WCl_6, WBr_6

Chimie

tipul CsCl (fig. 2—15). Aceste combinații (tabela 9—2), alb-incolore, fără apă de cristalizare, sînt foarte solubile în apă, în afară de LiF și NaF, mai greu solubile. În alcool, solubilitatea este foarte diferită: toate fluorurile și iodurile, precum și o parte din cloruri (LiCl, CsCl) și bromuri (LiBr, KBr, CsBr) se dovedesc solubile. Flourura de potasiu, clorurile de litiu și cesiu, bromurile de litiu și potasiu și iodura de litiu au proprietatea de a fi delicvescente.

Tabela 9—2

Halogenurile metalelor alcaline

Compusul	*Structură, culoare, caracteristici*	*D*, g/cm³	*p.t.*, °C	*Compusul*	*Structură, culoare, caracteristici*	*D*, g/cm³	*p.t.*, °C
Fluoruri				*Bromuri*			
LiF	Cubică (NaCl), incoloră	2,60	870	LiBr	Cubică (NaCl), albă delicvescentă	3,46	547
NaF	Cubică (NaCl), incoloră	2,79	980	NaBr	Cubică (NaCl), incoloră	3,20	755
KF	Cubică (NaCl), incoloră, delicvescentă	2,48	880	KBr	Cubică (NaCl), incoloră, higroscopică	2,75	730
RbF	Cubică (NaCl), incoloră	2,88	760	RbBr	Cubică (NaCl), incoloră	3,35	682
CsF	Cubică (NaCl),	3,58	684	CsBr	Cubică (CsCl),	4,44	639
Cloruri				*Ioduri*			
LiCl	Cubică (NaCl), albă, delicvescentă	2,42	236	LiI	Cubică (NaCl), albă, delicvescentă	4,06	446
NaCl	Cubică (NaCl), incoloră	2,16	801	NaI	Cubică (NaCl), incoloră	3,66	651
KCl	Cubică (NaCl), incoloriă	1,98	776	KI	Cubică (NaCl), incoloră,	3,13	723
RbCl	Cubică: α-CsCl β-NaCl, incoloră	2,76	715	RbI	Cubică (NaCl), incoloră	3,55	642
CsCl	Cubică (CsCl), incoloră	3,97	646	CsI	Cubică (CsCl), incoloră	4,51	621

Încălzite, se topesc la temperaturi cuprinse între 236°C (LiCl) și 980°C (NaF) și fierb la temperaturi între 1190°C (LiI) și 1700°C (NaF). Clorura de litiu se descompune la 380°C, iar clorurile de potasiu și cesiu, sublimează la 1500°C și 1290°C.

Halogenurile de indiu (I) de tipul InX, ($X = Cl, Br, I$), substanțe solide, colorate în roșu-brun, nestabile, disproporționează în contact cu apa în InX_3 și In:

$$3InX \rightleftharpoons InX_3 + 2In \qquad (9-29)$$

Se topesc între 220°—351°C și fierb între 550°—711°C, iar InBr sublimează la 662°C.

Halogenurile de taliu (I), reamintesc în mare măsură pe cele de argint. Astfel, fluorura de taliu incoloră, este uşor solubilă în apă întocmai ca AgF, pe cînd TlCl, TlBr şi TlI precipită din soluţie sub formă de precipitate brînzoase, greu solubile în apă. Halogenurile de Tl(I) în afară de fluorură, cristalizează în reţeaua CsCl (2—15), fiind substanţe incolore (TlF, TlCl) sau alb-gălbui (TlBr) cu excepţia iodurii, dimorfe: o varietate cubică roşie şi alta galbenă.

9.3.2. HALOGENURI DE TIP MX_2

Dintre metalele din grupele principale, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, In(II), Ga(II), Sn(II), Pb(II), Bi(II) şi Po(II), formează halogenuri de tipul MX_2.

Halogenurile de beriliu BeX_2 se deosebesc în comportări faţă de celelalte halogenuri ale metalelor alcalino-pămîntoase, amintind întru totul pe cele de aluminiu, cu proprietatea de a hidroliza în mediu apos.

Fluorura de beriliu BeF_2, substanţă amorfă sau cristalină incoloră, cu reţea tetragonală, este una din puţinele fluoruri metalice care în soluţie din cauza legăturilor parţial covalente, nu ionizează complet. Higroscopică şi foarte uşor solubilă în apă, are proprietatea de a forma săruri duble de tipul $BeF_2 \cdot 2M^IF \cdot 6H_2O$; ($M^I$ = Li, Na, Tl, NH_4) şi $BeF_2 \cdot M^{II}F_2 \cdot 6H_2O$; ($M^{II}$ = Ca, Ba).

Clorura de beriliu $(BeCl_2)_n$, substanţă solidă, structural se compune din grupuri tetraedrice fiind un polimer în lanţ, în care planurile pătrate adiacente sînt perpendiculare unele pe altele (fig. 2—39). Existenţa de legături covalente în acest compus, este atestată şi de faptul că se dizolvă în benzen. În stare de vapori (488°C), compusul are o structură liniară Cl-Be-Cl.

Compuşii de beriliu de tipul BeX_2 (X = Cl, Br, I), prin evaporarea soluţiilor apoase, depun tetrahidraţi, substanţe cristaline de tipul $[Be(H_2O)_4]X_2$. De asemenea, aceste combinaţii formează cu dipiridilul şi *o*-fenantrolina combinaţii complexe (fig. 9—2).

Halogenurile celorlalte elemente alcalino-pămîntoase (Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), atît în stare cristalină cît şi în soluţie, se comportă ca substanţe ionice. Structural, fluorurile lor cristalizează în reţeaua fluoritei (fig. 2—17), cu excepţia MgF_2 cu reţea de tip rutil (fig. 2—19).

Clorurile de Ca şi Ba, bromurile de Sr, Ba şi iodura de Ba cristalizează în reţele rombice. Bromura şi iodura de Mg, precum şi iodura de Ca au reţele stratificate de tipul CdI_2 (fig. 2—30) iar $MgCl_2$ în reţea romboedrică de tipul $CdCl_2$ (fig. 2—31).

Halogenurile metalelor alcalino-pămîntoase (tabela 9—3), sînt substanţe albe sau incolore, în majoritatea cazurilor cu apă de cristalizare, multe dintre ele fiind delicvescente. Clorurile, bromurile şi iodurile, uşor solubile în apă, se deosebesc de fluoruri, combinaţii greu solubile. Punctele de topire variază între 402°C (SrI_2) şi 1360°C (CaF_2), iar punctele de fierbere între 520°C ($BeBr_2$) şi 2239°C

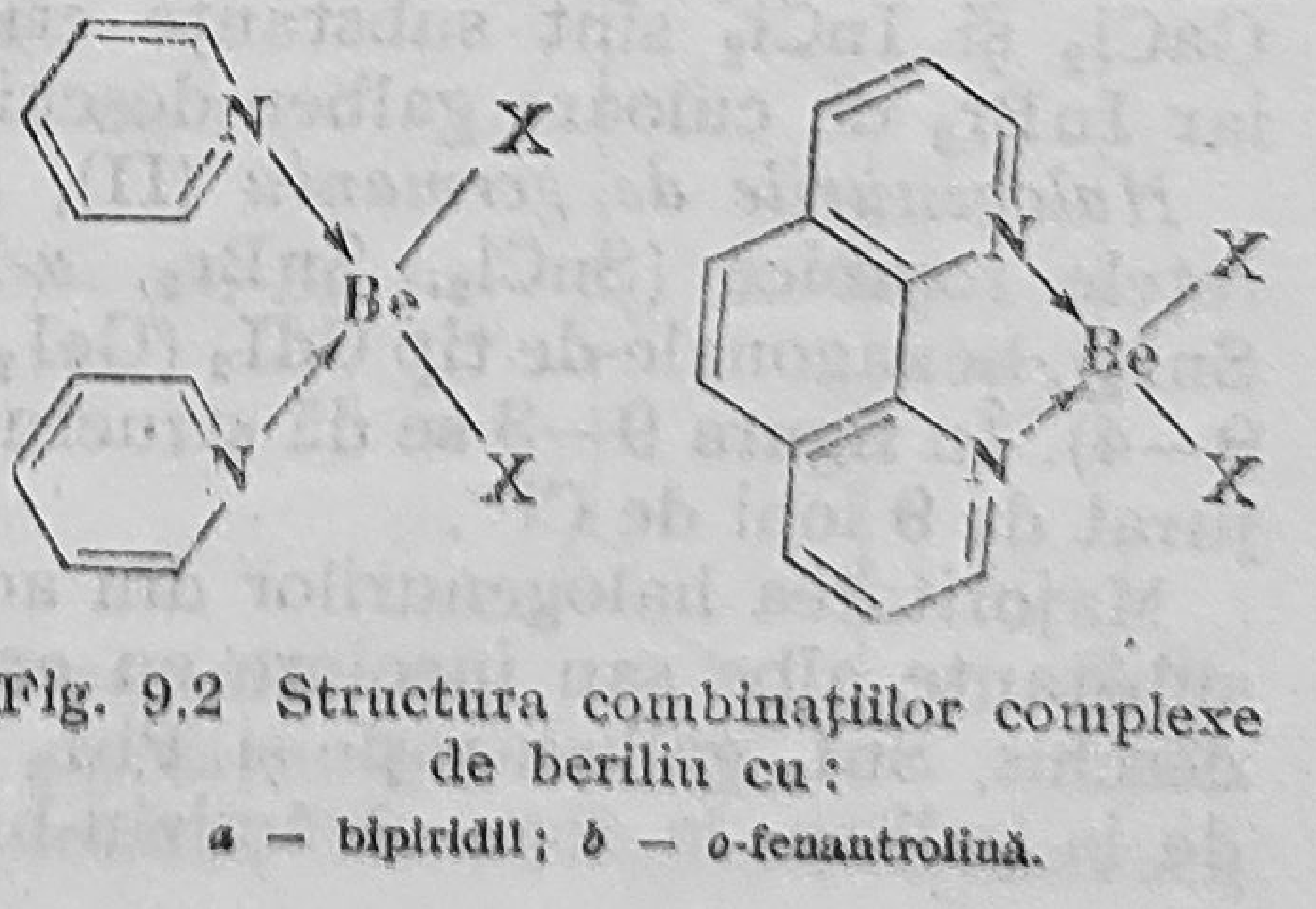


Fig. 9.2 Structura combinaţiilor complexe de beriliu cu:
a — bipiridil; *b* — *o*-fenantrolină.

Tabela 9–3

Halogenurile metalelor alcalino-pămîntoase

Compusul	*Structură, culoare, caracteristici*	*D,* g/cm³	*p.t.,* °C	*Compusul*	*Structură, culoare, caracteristici*	*D,* g/cm³	*p.t.,* °C
	Fluoruri				*Bromuri*		
BeF_2	Tetragonală, incoloră	1,98	800	$BeBr_2$	Aciculară, albă, delicvescentă, sublimează la 490°C	3,46	
MgF_2	Tetragonală (rutil) incoloră	2,9—3,2	1396	$MgBr_2$	Hexagonală (CdI_2) albă, delicvescentă	3,72	700
CaF_2	Cubică (fluorită), incoloră	3,18	1360	$CaBr_2$	Acicular, rutil distorsionat, delicvescentă	3,35	765
SrF_2	Cubică (fluorită), albă	4,24	1190	$SrBr_2$	Rombică, albă, higroscopică	4,21	643
BaF_2	Cubică (fluorită), incoloră	4,83	1280	$BaBr_2$	Rombică, incoloră	4,78	847
	Cloruri				*Ioduri*		
$(BeCl_2)_n$	Acicular, polimer, incolor, delicvescentă	1,89	440	BeI_2	Acicular, incoloră	4,32	510
$MgCl_2$	Romboedrică($CdCl_2$) Albă	2,31	708	MgI_2	Hexagonală (CdI_2) Albă, delicvescentă	4,24	700
$CaCl_2$	Cubică sau rombică incolor, delicvescentă	2,51	772	CaI_2	Hexagonală (CdI_2) albă-gălbuie, delicvescentă	3,95	575
$SrCl_2$	Cubică (fluorită), incoloră	3,05	873	SrI_2	Plăci, incoloră	4,54	402
$BaCl_2$	Monoclină sau rombică, incoloră	4,83	1280	BaI_2	Rombică, incoloră	4,91	746

(MgF_2). Bromuara și iodura de stronțiu prin încălzire peste temperaturile de topire se descompun, iar fluorura de calciu devine luminiscentă.

Galiul (II) *și indiul* (II) printre altele formează și cîteva halogenuri de tip GaX_2 și InX_2 cu proprietatea de a disproporționa în contact cu apa:

$$2MX_2 \rightleftharpoons MX + MX_3 \qquad (9-30)$$

$GaCl_2$ și $InCl_2$ sînt substanțe cristaline, albe sau incolore, delicvescente iar $InBr_2$ de culoare galben-deschis, sublimează la 632°C.

Halogenurile de germaniu (II), *staniu* (II) *și plumb* (II) cristalizează în rețele rombice ($SnCl_2$, $SnBr_2$, α-PbF_2, $PbCl_2$, $PbBr_2$), monocline (SnF_2, SnI_2), hexagonale de tip CdI_2 (GeI_2, PbI_2) sau cubică în cazul β-PbF_2 (tabela 9—4). În figura 9—3 se dă structura $PbCl_2$ în care ionul de Pb^{2+} este înconjurat de 9 ioni de Cl^-.

Majoritatea halogenurilor din această grupă, se prezintă sub forma unor substanțe albe sau incolore cu excepția $SnBr_2$ și GeI_2 de culoare galben-deschis, SnI_2 galben-roșie și PbI_2 cu proprietatea de a-și schimba culoarea de la galben, la roșu cărămiziu-brun la încălzire, redevenind galbenă prin

Tabela 9–3

Halogenurile metalelor alcalino-pămîntoase

Compusul	*Structură, culoare, caracteristici*	D, g/cm³	p.t., °C	*Compusul*	*Structură, culoare, caracteristici*	D, g/cm³	p.t., °C
	Fluoruri				*Bromuri*		
BeF_2	Tetragonală, incoloră	1,98	800	$BeBr_2$	Aciculară, albă, delicvescentă, sublimează la 490°C	3,46	
MgF_2	Tetragonală (rutil) incoloră	2,9—3,2	1396	$MgBr_2$	Hexagonală (CdI_2) albă, delicvescentă	3,72	700
CaF_2	Cubică (fluorită), incoloră	3,18	1360	$CaBr_2$	Acicular, rutil distorsionat, delicvescentă	3,35	765
SrF_2	Cubică (fluorită), albă	4,24	1190	$SrBr_2$	Rombică, albă, higroscopică	4,21	643
BaF_2	Cubică (fluorită), incoloră	4,83	1280	$BaBr_2$	Rombică, incoloră	4,78	847
	Cloruri				*Ioduri*		
$(BeCl_2)_n$	Acicular, polimer, incolor, delicvescentă	1,89	440	BeI_2	Acicular, incoloră	4,32	510
$MgCl_2$	Romboedrică($CdCl_2$) Albă	2,31	708	MgI_2	Hexagonală (CdI_2) Albă, delicvescentă	4,24	700
$CaCl_2$	Cubică sau rombică incolor, delicvescentă	2,51	772	CaI_2	Hexagonală (CdI_2) albă-gălbuie, delicvescentă	3,95	575
$SrCl_2$	Cubică (fluorită), incoloră	3,05	873	SrI_2	Plăci, incoloră	4,54	402
$BaCl_2$	Monoclină sau rombică, incoloră	4,83	1280	BaI_2	Rombică, incoloră	4,91	746

(MgF_2). Bromuara și iodura de stronțiu prin încălzire peste temperaturile de topire se descompun, iar fluorura de calciu devine luminiscentă.

Galiul (II) *și indiul* (II) printre altele formează și cîteva halogenuri de tip GaX_2 și InX_2 cu proprietatea de a disproporționa în contact cu apa:

$$2MX_2 \rightleftharpoons MX + MX_3 \qquad (9-30)$$

$GaCl_2$ și $InCl_2$ sînt substanțe cristaline, albe sau incolore, delicvescente iar $InBr_2$ de culoare galben-deschis, sublimează la 632°C.

Halogenurile de germaniu (II), *staniu* (II) *și plumb* (II) cristalizează în rețele rombice ($SnCl_2$, $SnBr_2$, α-PbF_2, $PbCl_2$, $PbBr_2$), monocline (SnF_2, SnI_2), hexagonale de tip CdI_2 (GeI_2, PbI_2) sau cubică în cazul β-PbF_2 (tabela 9—4). În figura 9—3 se dă structura $PbCl_2$ în care ionul de Pb^{2+} este înconjurat de 9 ioni de Cl^-.

Majoritatea halogenurilor din această grupă, se prezintă sub forma unor substanțe albe sau incolore cu excepția $SnBr_2$ și GeI_2 de culoare galben-deschis, SnI_2 galben-roșie și PbI_2 cu proprietatea de a-și schimba culoarea de la galben, la roșu cărămiziu-brun la încălzire, redevenind galbenă prin

Tabela 9–4

Halogenurile de Ge(II), Sn(II) și Pb(II)

Compusul	*Structură, culoare, caracteristici*	D, g/cm³	*p.t.*, °C	*Compusul*	*Structură, culoare, caracteristici*	D, g/cm³	*p.t.*, °C
	Fluoruri				*Bromuri*		
GeF_2	Cristale, albă, higroscopică, se descompune la 350 °C			$GeBr_2$	Aciculară, incoloră		122
SnF_2	Monoclină, albă			$SnBr_2$	Rombică, galbenă-deschis	5,11	215,5
PbF_2	β-Cubică(fluorită) α-Rombică, incoră	8,24	855	$PbBr_2$	Rombică, albă	6,66	373
	Cloruri				*Ioduri*		
$GeCl_2$	Pulbere, albă se descompune la cald			GeI_2	Hexagonală (CdI_2) galbenă, sublimează		
$SnCl_2$	Rombică, albă	3,40	246	SnI_2	Monoclină, galbenă-roșie	5,28	320
$PbCl_2$	Rombică, albă	5,85	501	PbI_2	Hexagonală (CdI_2) galbenă	6,16	402

răcire (fenomen de *termocromie*). Halogenurile de plumb și iodura de staniu SnI_2 se dovedesc puțin solubile în apă rece, dar mai solubile la cald.

Spre deosebire de GeF_2, SnF_2, $SnBr_2$ și GeI_2 solubile în apă, $GeCl_2$ $SnCl_2$ și $GeBr_2$ se descompun în contact cu apa. Prin încălzire halogenurile de germaniu disproporționează în GeX_4 și Ge:

$$2\,GeX_2 \overset{\text{Cald}}{\rightleftarrows} GeX_4 + Ge \qquad (9-31)$$

Monomeri în stare gazoasă, halogenurile de Pb(II) și Sn(II) au o structură unghiulară, a căror valoare în legăturile de tipul Br-Pb-Br este de 86°, iar în cazul Cl-Sn-Cl $< 120°$. Diiodura de plumb se dizolvă în soluții de KI rezultînd complecși de forma $K_2[PbI_4]$. De altfel aceasta este o proprietate mai generală a dihalogenurilor de Ge, Sn și Pb de a reacționa cu halogenurile alcaline spre a da acidocomplecși de tipul:

- $M^I[GeX_3]$; $X = Cl, Br$; $M^I[SnX_3]$; $X = Br, I$;
  $M^I[PbX_3]$; $X = F, Cl, Br$
- $M_2^I[SnX_4]$; $X = Cl, Br, I$; $M_2^I[PbX_4]$; $X = Cl, Br, I$
- $M_4^I[SnBr_6]$; $M_4^I[PbX_6]$; $X = F, Cl, Br, I$

9.3.3. HALOGENURI DE TIP MX_3

Halogenurile metalelor din grupa aluminiului se deosebesc considerabil între ele. În opoziție cu AlF_3 substanță cristalină cu structură ionică, bro-

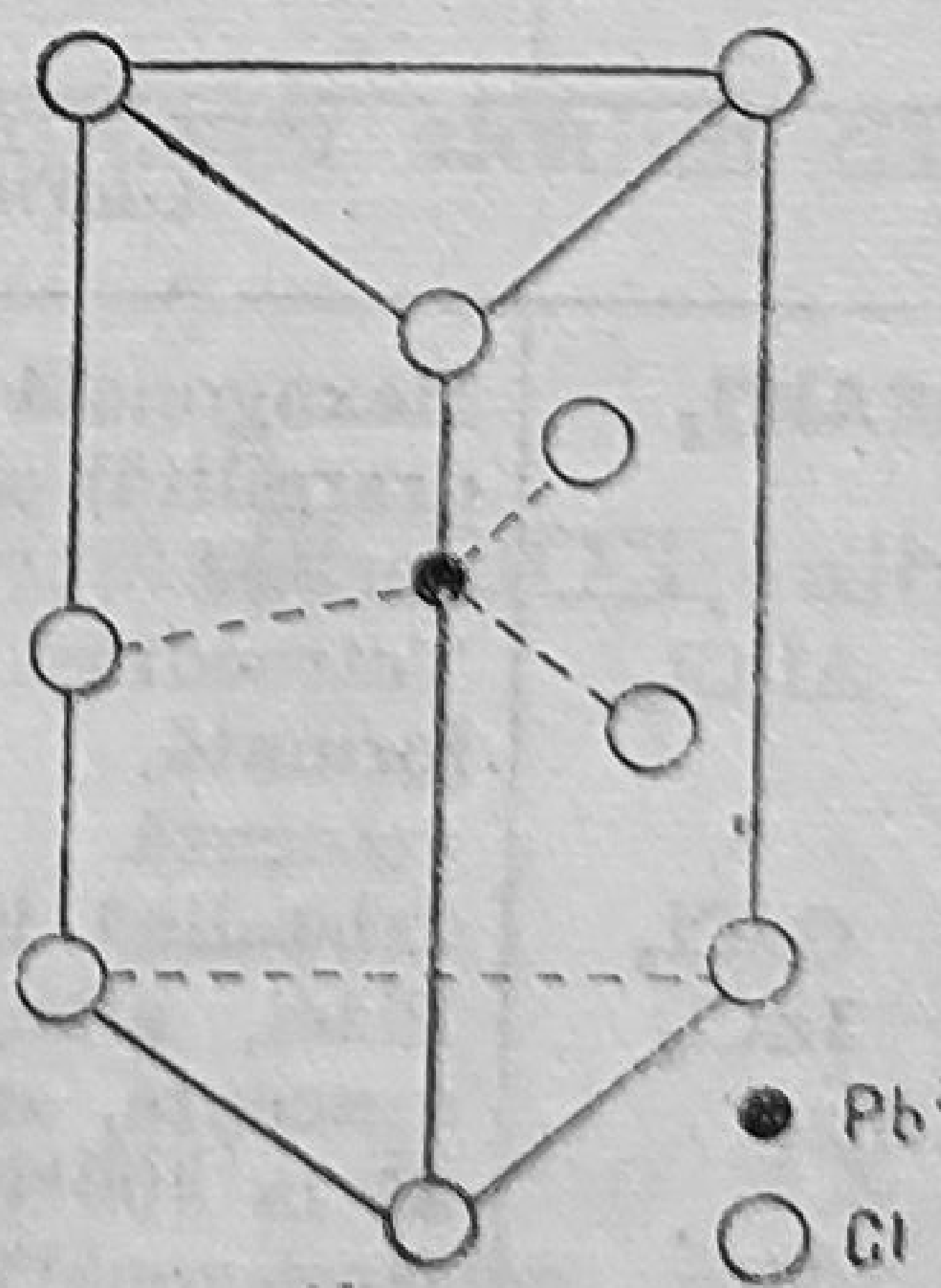


Fig. 9.3 Structura $PbCl_2$.

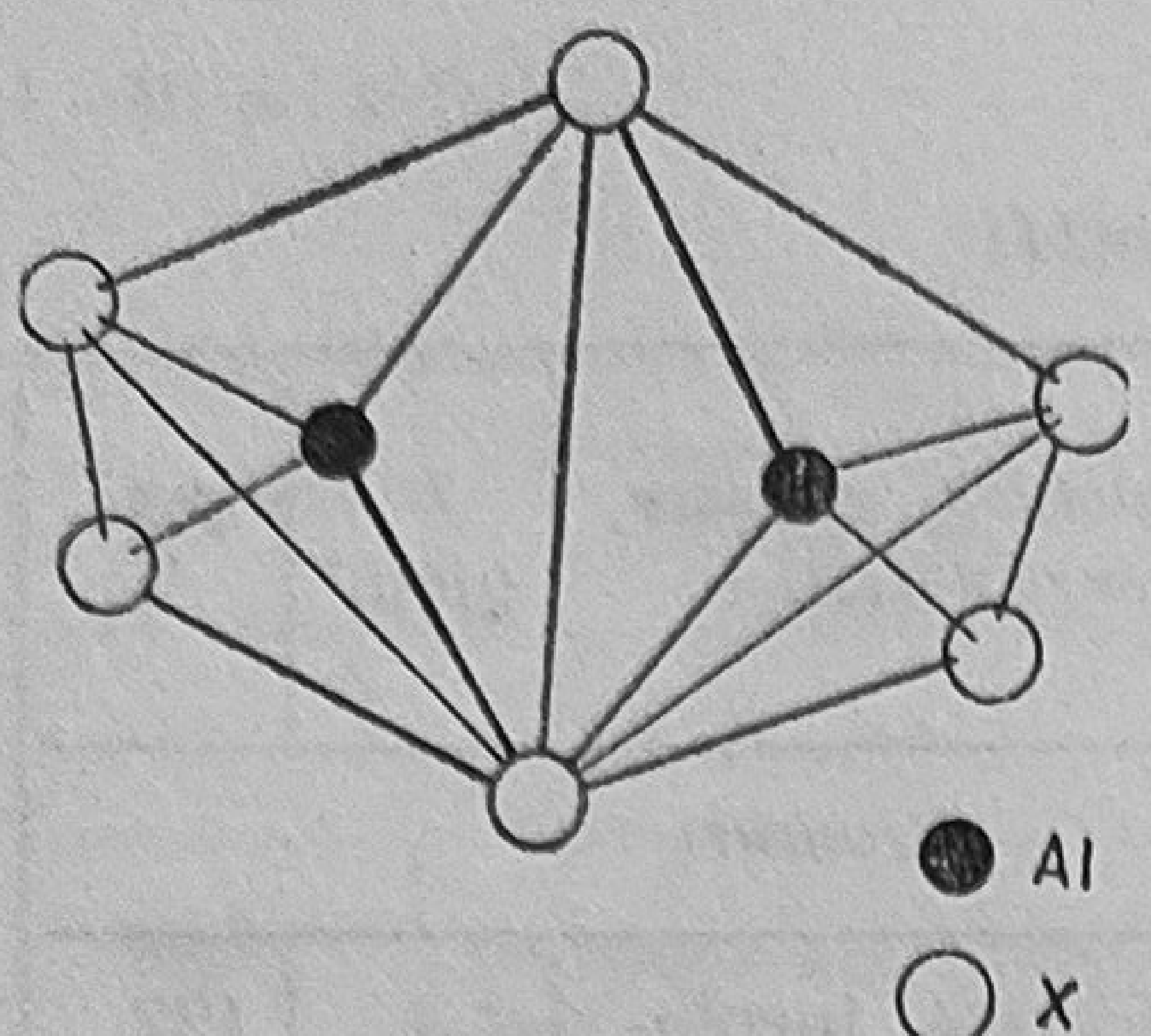


Fig. 9.4 Reţeaua moleculară a dimerilor de aluminiu Al_2X_6.

mura şi iodura sînt dimeri în toate stările de agregare (Al_2Br_6, Al_2I_6). Clorura de aluminiu $AlCl_3$, deşi în stare solidă este ionică cu reţea hexagonală stratificată, asemănătoare cu a hidroxidului de aluminiu, în stare topită sau gazoasă, formează molecule dimere Al_2Cl_6 cu reţele moleculare (fig. 9—4). Clorurile, bromurile şi iodurile de Ga(III) şi In(III) de asemenea se găsesc sub formă de dimeri de tipul M_2X_6, excepţie făcînd fluorurile, care asemănător cu AlF_3 ionică, nu dimerizează. Moleculele de tipul M_2X_6 prin hibridizări sp^3 formează structuri tetraedrice cu număr de coordinare patru (fig. 6—19). Totodată legăturile din aceşti compuşi pot fi tratate şi ca legături σ delocalizate, tricentrice polielectronice.

Majoritatea halogenurilor din grupa aluminiului sînt substanţe alb-incolore, delicvescente cu excepţia iodurii de Al alb-brună şi a iodurii de In şi Tl galbene (tabela 9—5). TlI_3 este brună, iar TlF_3 verde-măslinie.

Tabela 9—5

Halogenurile metalelor din grupa aluminiului

Compusul	*Structura, culoarea, caracteristici*	*D, g/cm³*	*p.t., °C*	*Compusul*	*Structura, culoarea caracteristici*	*D, g/cm³*	*p.t., °C*
	Fluoruri				*Bromuri*		
AlF_3	Romboedrică, incoloră, transparentă	3,07	1040	Al_2Br_6	Tetraedrii deformaţi sau rombică, delicvescentă	3,01	97,5
GaF_3	Pulbere albă		140	$GaBr_3$	Cristale incolore, delicvescente	3,64	121,5
InF_3	Pulbere	4,39	1147	$InBr_3$	Acicular, galbenă-albă, delicvescentă, sublimează	4,74	436
TlF_3	Pulbere, verde-măslinie			$TlBr_3$	Galbenă-brună, delicvescentă, nestabilă		
	Cloruri				*Ioduri*		
$AlCl_3$	Hexagonală (hidrargilită) sau monoclină	2,40					
Al_2Cl_6	Tetraedrică deformată, delicvescentă	2,44	190	Al_2I_6	Tetraedrică deformată, albă-brună, delicvescentă	3,98	191
$GaCl_3$	Cristalină, incoloră	2,47	77,9	GaI_3	Aciculară, incoloră, galbenă-lămîie	4,15	212
$InCl_3$	Plăci, albe, delicvescente, sublimează la 400°C	3,46	586	InI_3	Cristale albe, delicvescente	4,69	210
$TlCl_3$	Hexagonală, plăci		25	TlI_3	Aciculară, brună		

În contact cu apa, ele se descompun hidrolitic:

$$MX_3 + 3H_2O \rightleftharpoons M(OH)_3 + 3HX \qquad (9-32)$$

reacția clorurii de aluminiu cu apa, fiind violentă. Prin evaporare, soluțiile apoase, depun un hidrat de forma $[Al(H_2O)_6]Cl_3$. De asemenea se cunosc și hexahidrații cu bromul și iodul: $[Al(H_2O)_6]Br_3$, $[Al(H_2O)_6]I_3$. Halogenurile de aluminiu, cu excepția AlF_3, au puncte de topire și de fierbere joase cuprinse între 97 °C și 192 °C respectiv 183°—382 °C. Topite cu halogenuri alcaline se transformă în acidosăruri de tipul: $M^I[M^{III}X_4]$; $M^I_2[M^{III}X_5(H_2O)]$ și $M^I_3[M^{III}X_6]$ dintre care amintim $Na_3[AlF_6]$ *criolita*.

Trihalogenurile de antimoniu și de bismut, sînt substanțe cristalizate în rețele cubice (SbF_3, BiF_3), rombice ($SbCl_3$, $SbBr_3$) sau romboedrice stratificate (BiI_3, SbI_3 — figura 9.5), alb-incolore cu excepția $BiBr_3$ galbenă și a triiodurilor de Sb și Bi de culoare roșie (tabela 9—6). Punctele de topire și de fierbere, nu sînt prea ridicare, SbF_3 sublimează iar BiI_3 se descompune la 500 °C. Datorită proprietății de a hidroliza în contact cu apa, nu există decît în soluții puternic acide, în caz contrar, formînd săruri bazice de *antimonil* și *bismutil*, foarte greu solubile:

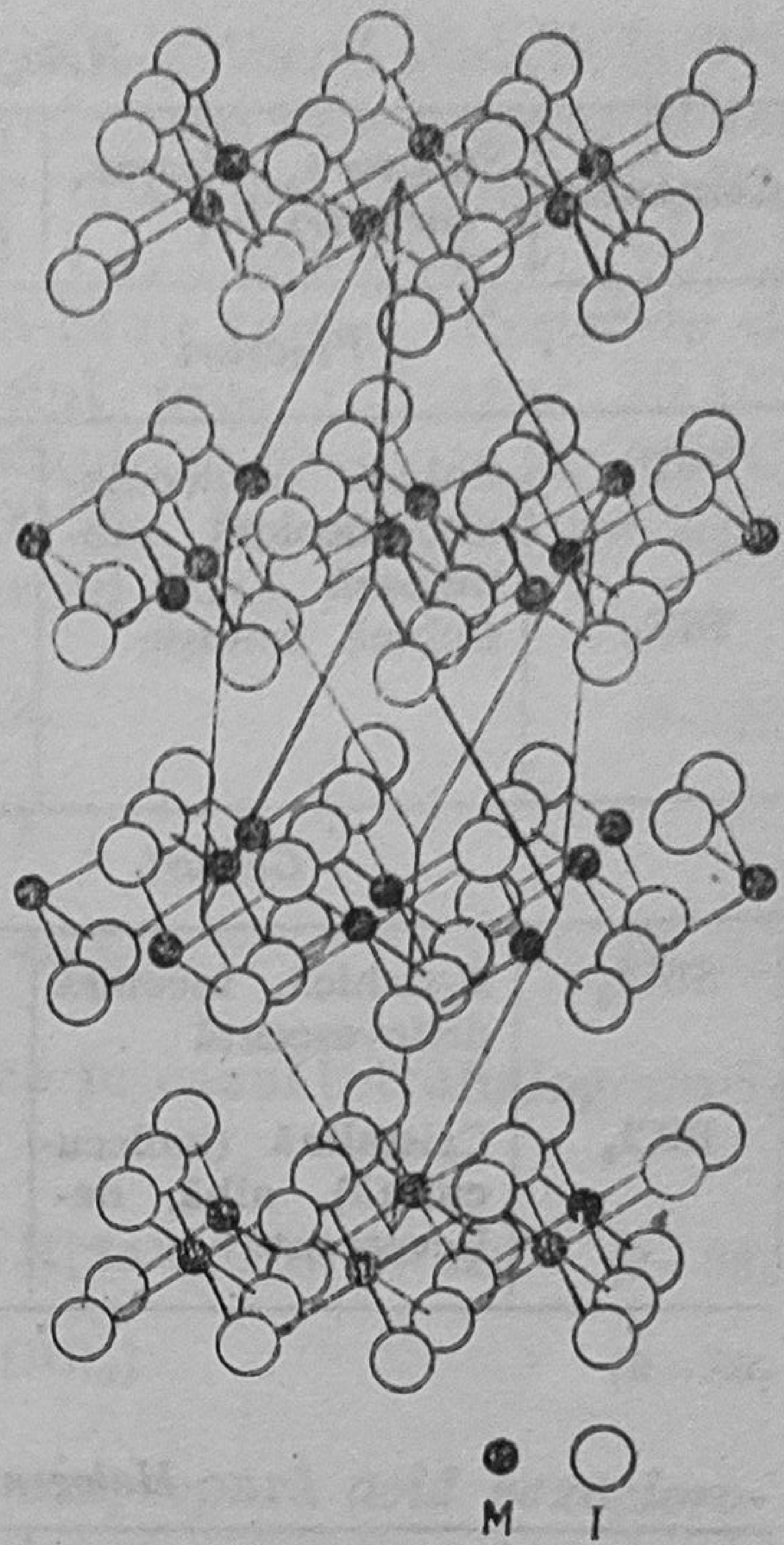


Fig. 9.5 Rețeaua rombică stratificată a SbI_3.

$$SbX_3 + HOH \xrightleftharpoons{pH=3} SbOX + 2HX \qquad (9-33)$$

$$BiX_3 + HOH \xrightleftharpoons{pH=0} BiOX + 2HX \qquad (9-34)$$

Topite cu halogenuri alcaline se transformă în acidocomplecși de tipul:

$M^I[SbX_4]$; $X = F, Cl, Br, I$; $M^I[BiX_4]$; $X = F, Cl, Br, I$

$M^I_2[SbX_5]$; $X = F, Cl$; $M^I_2[BiX_5]$; $X = Cl$

$M^I_3[SbX_6]$; $X = Cl, Br$; $M^I_3[BiX_6]$; $X = Cl$

Halogenurile de antimoniu topite în amestec cu hidroxizi alcalini dau *tetrahidroxoantimonați*:

$$SbCl_3 + 4NaOH = Na[Sb(OH)_4] + 3NaCl \qquad (9-35)$$

Se cunosc toate *halogenurile de antimonil* SbOX *și bismutil* BiOX, alb-incolore, cu excepția BiOI roșie, transparentă.

9.3.4. HALOGENURI DE TIP MX_4

Germaniul (IV) și staniul (IV) formează toate halogenurile de tip MX_4, pe cînd la plumb (IV) se cunosc numai PbF_4 și $PbCl_4$ (tabela 9—7). Dacă GeF_4 se prezintă sub forma unui gaz incolor cu *p. t.* —36,5 °C iar

Tabela 9–6

Halogenurile de Sb(III) și Bi(III)

Compusul	*Structura, culoarea, caracteristici*	D, g/cm³	p.t., °C	*Compusul*	*Structura, culoarea caracteristici*	D, g/cm³	p.t., °C
	Fluoruri				*Bromuri*		
SbF_3	Cubică (moleculară), incoloră, sublimează	4,37	292	$SbBr_3$	Rombică, incoloră	4,14	96,6
BiF_3	Cubică, cenușie	8,75		$BiBr_3$	Pulbere cristalină, galbenă, delicvescentă	5,7	439
	Cloruri				*Ioduri*		
$SbCl_3$	Rombică, incoloră, delicvescentă	3,14	73,4	SbI_3	Trigonală, monoclină sau romboedrică (BiI_3)	4,7	167
$BiCl_3$	Cristalină (moleculară), albă, delicvescentă	5,7	230	BiI_3	Romboedrică, roșie, brună	5,7	439

Tabela 9–7

Halogenurile de Ge(IV), Sn(IV) și Pb(IV)

Compusul	*Structura, culoarea caracteristici*	D, g/cm³	p.t., °C	*Compusul*	*Structura, culoarea, caracteristici*	D, g/cm³	p.t., °C
	Fluoruri				*Bromuri*		
GeF_4	Gaz, incolor, sublimează, se lichefiază la −36,5°C	6,65		$GeBr_4$	Cubică (octaedrică), albă-cenușie, *p.f.* = 186,5°C	3,13	26,1
SnF_4	Masă cristalină, albă, higroscopică, sublimează la 705°C	4,78		$SnBr_4$	Rombică (piramidală), incoloră, delicvescentă, fumegă în aer, birefringentă, *p.f.* = 206°C	3,34	31
PbF_4	Tetragonală (aciculară), incoloră, se descompune la 600°C	6,7					
	Cloruri				*Ioduri*		
$GeCl_4$	Lichid incolor, se solidifică la −49,5 °C, *p.f.* = 83,1°C	1,87		GeI_4	Cubică (moleculară) galbenă-portocalie, se descompune la cald	4,32	144
$SnCl_4$	Lichid incolor, se solidifică la −33°C *p.f.* = 114,1°C	2,23	−33	SnI_4	Cubică (moleculară) galbenă-brună, *p.f.* = 346°C	4,69	143,5
$PbCl_4$	Lichid uleios, galben, se solidifică la −15°C	3,18	−15				

tetraclorurile sînt lichide incolore cu excepţia $PbCl_4$ galbenă stabilă la 0 °C, cu p.s. $-49,5$ °C; -33 °C respectiv -15 °C şi proprietatea de a fumega în aer, celelalte tetrahalogenuri se dovedesc substanţe cristaline cubice ($GeBr_4$, GeI_4, SnI_4 cu reţele moleculare), rombice ($SnBr_4$) sau tetragonale (PbF_4), incolore ori galben-portocaliu (GeI_4) sau galben-brun (SnI_4). Punctele de topire şi de fierbere ale acestora din urmă, nu sînt prea ridicate: 26,1 °C ($GeBr_4$) şi 143,5 °C GeI_4, SnI_4. Tetrafuorura de staniu sublimează la 705 °C, iar tetrafluorura de plumb se descompune la 600 °C. În contact cu apa, tetrahalogenurile de germaniu, hidrolizează separînd GeO_2:

$$GeX_4 + 2H_2O \rightleftharpoons GeO_2 + 4HX \qquad (9-36)$$

iar cele de staniu, trec în *acid hexahidroxostanic*:

$$SnX_4 + 6H_2O \rightleftharpoons H_2[Sn(OH)_6] + 4HX \qquad (9-37)$$

În urma unor echilibre lente, procesele de hidroliză în cazul tetrahalogenurilor de staniu, pot fi exprimate de relaţiile:

$$SnX_4 + 2H_2O \rightleftharpoons [SnX_4(H_2O)_2] \rightleftharpoons H_2[SnX_4(OH)_2] \rightleftharpoons H[SnX_3(OH)_2] + HX \qquad (9-38)$$

$$H[SnX_3(OH)_2] + H_2O \rightleftharpoons H_2[SnX_3(OH)_3] \qquad (9-39)$$

În soluţii acidulate cu HCl, tetraclorura de staniu, separă *acid hexaclorostanic*, cristale incolore, delicvescente:

$$SnCl_4 + 2HCl = H_2[SnCl_6] \qquad (9-40)$$

Tabela 9–8

Tipuri de combinaţii complexe întîlnite la germaniu, staniu şi plumb

Tipul de complex	*Cationul*	*Caracteristici*
$H_2[GeF_6]$		Lichid incolor, siropos, acid puternic
$H_2[SnCl_6]\cdot 6H_2O$		Cristale incolore, delicvescent, *p.t.* = = 19,2 °C
$H_2[SnBr_6]\cdot 8H_2O$		Prisme tricline, foarte delicvescent, fumegă în aer
$H_2[PbCl_6]$		Nestabil în soluţie
$M^I_2[GeF_6]$	M = Li, Na, K, Rb, Cs	Cubic sau hexagonal, incolor sau galben
$Cs_2[GeCl_6]$		Cristale izomorfe cu $(NH_4)_2[PtCl_6]$
$M^I_4[SnF_8]$	M = K, NH_4	
$M^I_2[SnF_6]$	M = Na, K, NH_4	
$M^I_2[SnCl_6]$	M = Na, K, Rb, Cs	Octaedrii incolori stabili, izomorfi cu $K_2[PtCl_6]$
$M^I_2[SnBr_6]$	M = K, Rb, Cs, NH_4	Cristale galbene
$M^I_2[SnI_6]$	M = Rb, Cs	Cristale cubice, negre
$M^I_2[PbF_6]$	M = Na, Rb, Cs, NH_4	Cristale romboedrice, incolore
$M^I_2[PbCl_6]$	M = K, Rb, Cs, NH_4	Cristale octaedrice, galbene, izomorfe cu $K_2[PtCl_6]$

Tetrahalogenurile de plumb PbX_4, de asemenea, hidrolizează cu apa la dioxid de plumb, iar sub acţiunea hidracizilor trec în *acizi hexahalogenoplumbici*:

$$PbX_4 + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + 4HX \qquad (9-41)$$

$$PbX_4 + 2HX \rightleftharpoons H_2[PbX_6] \qquad (9-42)$$

În tabela 9—8 sînt trecuţi principalii acidocomplecşi ai metalelor din grupa germaniului.

9.3.5. HALOGENURI DE TIP MX_5

În starea de oxidare (V), antimoniul formează pentahalogenuri cu excepţia bromurii. Dintre acestea, SbF_5 şi $SbCl_5$ sînt lichide uleioase, primul incolor, ultimul galben, iar SbI_5 substanţă solidă colorată în brun. Prin hidroliză în soluţii apoase, rezultă săruri bazice greu solubile:

$$SbX_5 + 2H_2O \xrightleftharpoons{pH \sim 8} SbO_2X + 4HX \qquad (9-43)$$

Reacţionînd cu halogenurile alcaline sau de amoniu, pentahalogenurile de antimoniu, generează complecşi de tipul $[M^{I}_2[SbF_7]$ ($M^{I} = K, NH_4$); $M^{I}[SbX_6]$ ($X = F, Cl, Br$ şi $M^{I} = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$). De asemenea se cunosc şi acizi de tipul: $H[SbCl_6[\cdot 4{,}5\ H_2O$ şi $H[SbBr_6] \cdot 3H_2O$ care în contact cu apa, hidrolizează conform reacţiilor:

$$H[SbCl_6] + H_2O \rightleftharpoons H[SbCl_5(OH)] + HCl \qquad (9-44)$$

$$H[SbCl_5(OH)] + H_2O \rightleftharpoons H[SbCl_4(OH)_2] + HCl \qquad (9-45)$$

Singura halogenură de bismut (V) este BiF_5, cristale rombice aciculare, albe, capabile să hidrolizeze în contact cu apa. Stabilă la cald, reacţionează prin tratare cu KF rezultînd $K_3[BiF_8]$. De la pentafluorura de bismut, rezultă *oxifluorobismutaţi* de tipul: $K[BiOF_4]$ şi $K_3[BiOF_6]$.

Pentafluorura de antimoniu este interesantă prin faptul că are o structură polimeră cu antimoniul hexacoordinat (fig. 9—6), fapt pentru care se prezintă ca un lichid cu viscozitate variabilă în funcţie de gradul de polimerizare.

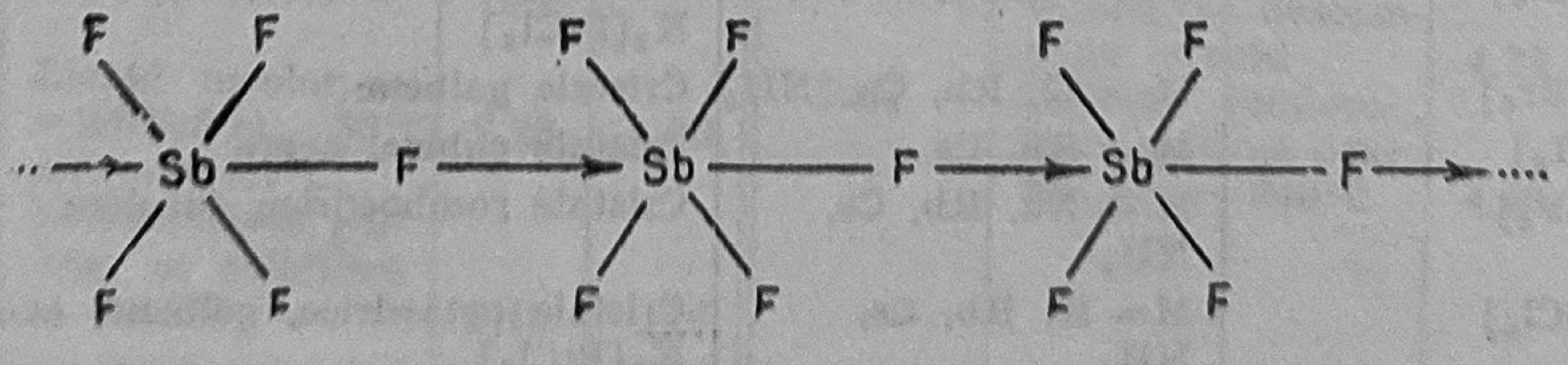


Fig. 9.6 Structura pentafluorurii de antimoniu SbF_5.

9.4. HALOGENURILE METALELOR TRANZIŢIONALE

9.4.1. GENERALITĂŢI

Metalele tranziţionale formează halogenuri puternic colorate care sînt mai închise în stările de oxidare inferioare şi în culori mai deschise în cele superioare, caracterul legăturilor M-X tinzînd spre cel covalent. Din punct de vedere structural, cristalizează în reţele cubice de tipul NaCl, CsCl, fluorită, blendă, tetragonal (rutil), hexagonale mai ales de tip CdI_2 sau romboedrice de tip $CdCl_2$ şi monocline. La unele metale din grupele $VB-VIII$, apare tendinţa de a dimeriza, rezultînd compuşi cum sînt Co_2Cl_6, Au_2X_6 (pentru X = Cl, Br, I), Nb_2X_{10}, Ta_2X_{10} precum şi la Cu_2X_4 şi Fe_2X_6 în stare de vapori. Halogenurilor de reniu, le sînt proprii *trimerii* de tipul Re_3X_9 iar celor de Mo(II) şi W(II) *hexamerii* de forma $[M_6X_8]X_4$ cunoscuţi sub numele de *clusteri* (V. cap. 11).

Tetrahalogenurile de titan ($TiCl_4$, $TiBr_4$ şi TiI_4) alcătuiesc reţele moleculare cubice, avînd punctele coordinative ocupate de molecule de TiX_4 (X = Cl, Br, I) cu structură tetraedrică. Caracterul covalent se intensifică, astfel că halogenurile de mercur HgX_2 cu excepţia fluorurii (ionică), în apă nu ionizează, deşi au o solubilitate bună. Di- şi trifluorurile: CrF_2, MnF_2, PtF_2, CuF_2, ZnF_2, CdF_2, HgF_2, ScF_3, YF_3, LaF_3, LnF_3, VF_3 precum şi CuX, AgX (unde X = Cl, Br, I), Hg_2X_2; (X = Cl, Br, I) şi fluorurile actinidelor, au o foarte mică solubilitate în apă. Dintre fluoruri, remarcăm solubilitatea bună a AgF, Hg_2F_2. Halogenurile solubile în apă, de regulă reacţionează hidrolitic, transformîndu-se în *oxihalogenuri*. Compuşii inferiori au caracter reducător, iar în contact cu apa şi la cald, disproporţionează. În comparaţie cu $TiCl_4$, VCl_4, VF_5 lichide uleioase, $CrCl_4$ în condiţii normale există numai sub formă de gaz, iar MnF_4 numai în soluţie. În stările de oxidare superioare, numărul halogenurilor scade considerabil, penta- şi hexahalogenurile fiind puţin numeroase, iar în cazul hepta- şi octahalogenurilor, cunoscîndu-se cîte un singur reprezentat: ReF_7 şi OsF_8.

Halogenurile metalelor tranziţionale au proprietatea de a forma *combinaţii coordinative*, în special acidocomplecşi, ammine sau derivaţi ai acestora. La unele metale tendinţa de complexare este aşa de mare, încît în soluţii apoase, în urma disocierii, nu se mai regăsesc ionii simpli ci numai *ioni hidrataţi*: $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$; $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[V(H_2O)_6]^{2+}$ cu posibilităţi de schimbare a culorii datorită fenomenului de izomerie de hidratare (cap. XI).

9.4.2. HALOGENURI DE TIP MX

Cuprul (I), argintul (I), aurul (I) şi mercurul (I) formează cu uşurinţă halogenuri de tip MX.

Halogenurile de cupru (I) cristalizează în sistemul cubic în reţele de tip blendă (fig. 2—20), cu atomii de cupru legaţi tetraedric de patru atomi de halogeni, iar în stare de vapori dimerizează. Cristale albe, cu excepţia CuF roşii-rubinii (tabela 9—9), aproape complet insolubile în apă, se dizolvă în hidracizi, amoniac, săruri amoniacale şi halogenur

Tabela 9-9

Halogenurile de Cu(I), Ag(I), Au(I) *și* Hg(I)

Compusul	*Structura, culoarea, caracteristici*	*D*, g/cm³	*p.t.*, °C
	Fluoruri		
CuF	Cubică (blendă), roșie, sublimează		908
AgF	Cubică (NaCl), galbenă, delicvescentă	5,85	435
Hg_2F_2	Cubică, galbenă	8,73	570
	Cloruri		
CuCl	Cubică (blendă), albă	3,53	422
AgCl	Cubică (NaCl), albă	5,56	455
AuCl	Cristalină galbenă, se descompune la 170 °C	7,4	
Hg_2Cl_2	Tetragonală, albă, sublimează la 400 °C	7,15	
	Bromuri		
CuBr	Cubică (blendă), albă	4,71	422
AgBr	Cubică (NaCl), galbenă-deschis	6,47	434
AuBr	Masă cristalină, se descompune la 115 °C	7,9	
Hg_2Br_2	Tetragonală, albă-galbenă, sublimează la 345 °C	7,30	
	Ioduri		
CuI	Cubică (blendă), albă	5,62	605
AgI	α-cubică; β-hexagonală; γ-cubică (blendă), galbenă, se descompune la 552 °C	5,67	
AuI	Pulbere, cenușiu-galbenă, se descompune la 120 °C	8,25	
Hg_2I_2	Tetragonală, galbenă, sublimează la 140 °C	7,70	

alcaline, trecînd în *acidocomplecși* ($M^I[CuX_2]$) respectiv *amminocomplecși* ($[Cu(NH_3)_2]X$) în cazul celor din urmă, moleculele de amoniac fiind așezate coliniar: $H_3N\text{-}Cu\text{-}NH_3$.

Halogenurile de argint cristalizează în rețele de tipul NaCl (fig. 2–16) cu excepția AgI cu rețea de tip würtzită (fig. 2–21) sau cubică, fiind colorate în galben, în afară de AgCl, albă. Solubilitatea lor în apă și acizi minerali este foarte mică, numai AgF dizolvîndu-se ușor în apă. Clorura, bromura și iodura de argint, solubile în amoniac, se transformă în combinații complexe cu număr de coordinare doi, de tipul $[Ag(NH_3)_2]X$, precum și în cianuri și cloruri alcaline cu formare de complecși: $M^I[Ag(CN)_2]$ și $M^I[AgCl_2]$. Sub acțiunea luminii, halogenurile de argint se descompun în elemente, reacția stînd la baza utilizării lor în fotografie:

$$AgX = Ag + 1/2X_2 \qquad (9-46)$$

Aurul (I) formează halogenuri de tipul AuX; (X = Cl, Br, I), substanțe solide sau pulverulente, de culoare galbenă, practic insolubile în apă. Prin tratare cu apă, alcool și eter disproporționează:

$$6AuX \rightleftharpoons 2AuX_3 + 4Au \qquad (9-47)$$

iar prin încălzire se descompun în elementele componente:

$$2AuX \xrightleftharpoons{100^\circ-212^\circ C} 2Au + X_2 \qquad (9-48)$$

Reacţionează cu hidracizii dînd acizi *tetrahalogenoaurici* şi cu halogenurile metalelor alcaline rezultînd *tetrahalogenoauraţi* $M^I[AuX_4]$, de exemplu:

$$3AuX + HX = H[AuX_4] + 2Au \qquad (9-49)$$

Halogenurile de mercur (I) de tipul Hg_2X_2 sînt cristale tetragonale (fig. 9—7), cu excepţia Hg_2F_2 cubică, de culoare galbenă sau albă. În reţeaua halogenurilor tetragonale, se disting molecule liniare X-Hg-Hg-X în care fiecare atom de mercur este apropiat de patru atomi de halogen ai moleculelor vecine de Hg_2X_2, realizînd practic, în cristal o configuraţie octaedrică deformată.

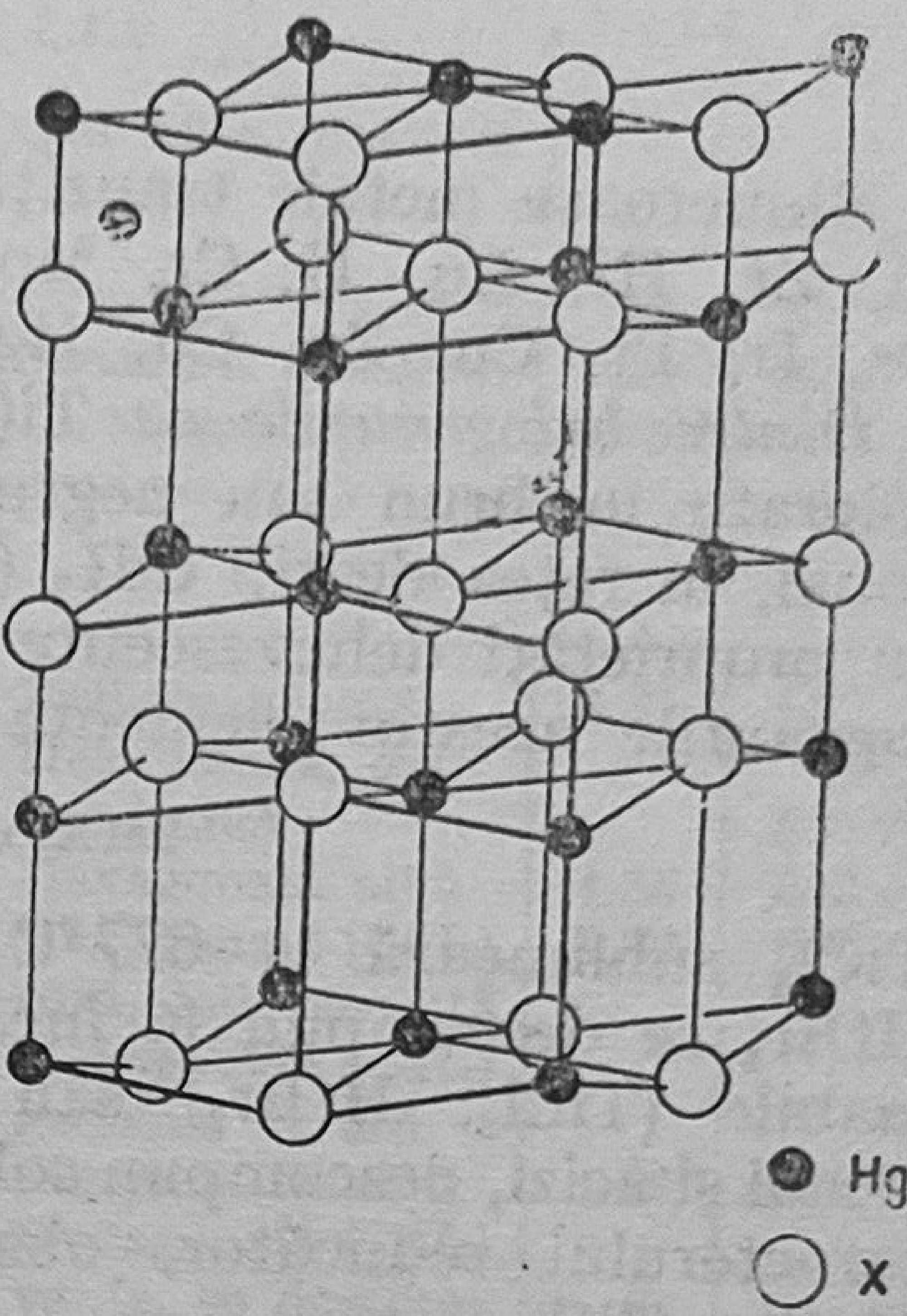


Fig. 9.7 Structura tetragonală a halogenurilor de mercur (I) de tipul Hg_2X_2; X=Cl, Br, I.

Caracteristic combinaţiilor mercuroase, este prezenţa cationului Hg_2^{2+} în care atomii de mercur se găsesc uniţi printr-o legătură covalentă $(Hg\text{-}Hg)^{2+}$, iar stabilitatea în soluţii apoase se realizează numai în prezenţa mercurului şi la un $pH \sim 2{,}5$:

$$Hg^{2+} + Hg \rightleftharpoons (Hg - Hg)^{2+} \qquad (9-50)$$

De aceea, toate halogenurile mercuroase au formulă dublă Hg_2X_2 corespunzătoare unor molecule liniare de tipul: X-Hg-Hg-X (fig. 9—8). Sub acţiunea luminii sau căldurii, halogenurile mercuroase disproporţionează:

$$Hg_2X_2 \rightleftharpoons HgX_2 + Hg \qquad (9-51)$$

Clorura, bromura şi iodura de mercur (I) sublimează la 400°, 345°C şi 140°C fără a se topi. Cu excepţia Hg_2F_2 solubilă în apă rece, reacţia fiind urmată de descompunere în Hg_2O, celelalte halogenuri, au o solubilitate extrem de mică în apă (2 mg/l), alcool şi eter.

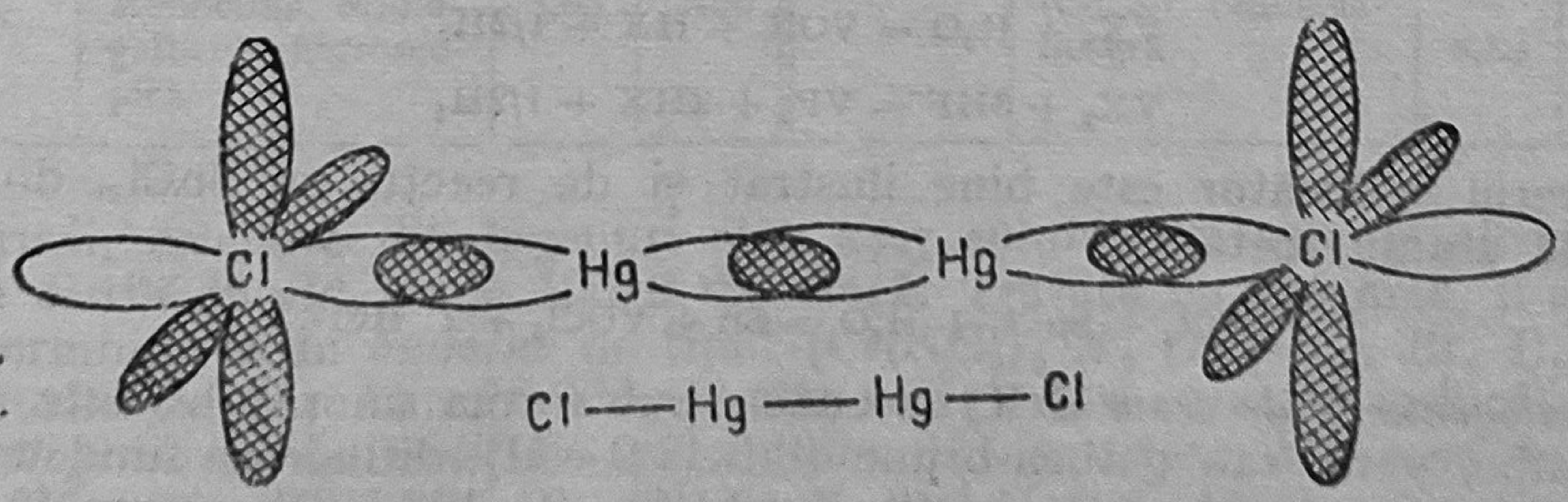


Fig. 9.8 Structura moleculei liniare de Hg_2Cl_2.

9.4.3. HALOGENURI DE TIP MX_2

Numeroase metale tranziţionale în starea de oxidare (II), printre care: Ti, Zr, Hf, Ln, U, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Zn, Cd, Hg, formează dihalogenuri.

Dintre halogenurile de Ti(II), Zr(II) şi Hf(II), substanţe pulverulente, colorate în brun sau negru, diclorura de titan $TiCl_2$ cristalizează hexagonal, în reţea de tip CdI_2 (fig. 2—30), iar diclorura şi diiodura de titan au proprietăţi delicvescente (tabela 9—10). La temperaturi ridicate dihalogenurile acestor elemente disproporţionează conform reacţiei generale:

$$2MX_2 \rightleftharpoons MX_4 + M; \quad M = Ti, Zr, Hf \qquad (9-52)$$

$TiCl_2$ sublimează la 677°C în atmosferă de hidrogen, iar $ZrCl_2$, ZrI_2 şi $HfBr_2$ se descompun la încălzire peste 350°C, în aer fiind spontan inflamabile ($TiCl_2$, $HfBr_2$) sau ard prin încălzire ($ZrBr_2$). Solubile în apă, alcool şi acizi, descompun soluţiile apoase cu degajare de hidrogen, datorită caracterului reducător, observabil şi în alte reacţii, cum ar fi cele cu $HgCl_2$, $TiCl_4$, etc:

$$TiCl_2 + 2\ HgCl_2 = TiCl_4 + Hg_2Cl_2 \qquad (9-53)$$

$$TiCl_2 + TiCl_4 = 2\ TiCl_3 \qquad (9-54)$$

Dihalogenurile unor lantanide (Nd, Sm, Eu, Tm şi Yb) cu excepţia fluorurilor, sînt solubile în apă şi acizi minerali diluaţi, avînd caracter atît de puternic reducător, încît cu apa reacţionează cu degajare de hidrogen:

$$Ln^{2+} + H_3O^+ = Ln^{3+} + H_2O + 1/2\ H_2 \qquad (9-55)$$

Mai ales compuşii de Nd şi Tm foarte nestabili reacţionează violent cu apa. În general dihalogenurile de Sm sînt colorate în brun-închis, iar cele de Yb în verde-galben, stabilitatea lor descrescînd în ordinea: $Eu^{2+} > Yb^{2+} > Sm^{2+} > Nd^{2+}, Tm^{2+}$.

Dintre elementele din grupa VB, vanadiul formează dihalogenuri cu toţi halogenii, cristale de culoare violet (VF_2, VI_2), galben-brun (VBr_2) sau verde (VCl_2). Diclorura de vanadiu VCl_2 cristalizează în reţea hexagonală de CdI_2, diiodura sublimează la 927°C în vid, iar în aer se transformă la 500°C în V_2O_5. În aer, apă sau atmosferă de HF, dihalogenurile de vanadiu, substanţe reducătoare, se oxidează conform reacţiilor generale:

$$VX_2 + H_2O = VOX + HX + 1/2H_2 \qquad (9-56)$$

$$VX_2 + 3HF = VF_3 + 2HX + 1/2H_2 \qquad (9-57)$$

Caracterul reducător este bine ilustrat şi de reacţia cu $SnCl_2$, din care rezultă staniu metalic:

$$VCl_2 + SnCl_2 + H_2O = Sn + VOCl_2 + 2\ HCl \qquad (9-58)$$

Dihalogenurile de crom CrX_2 se cunosc sub forma unor substanţe cristaline, albe, verzi sau galben-brune (tabela 9—11), difluorura fiind cristalizată în reţea tetragonală de tip rutil (fig. 2—19) iar bromura în reţea hexagonală. Diclorura şi diiodura au proprietăţi higroscopice. Cu excepţia

Tabela 9–10

Halogenurile metalelor tranziționale din perioada IV-a în starea de oxidare (II)

Compusul	*Structura, culoarea, caracteristici*	*D*, g/cm^3	*p.t.*, °C
Fluoruri			
TiF_2	Pulbere neagră		1277
VF_2	Cristale violete		1127
CrF_2	Tetragonală (rutil distorsionat), verde	4,11	1102
MnF_2	Tetragonală (rutil) roșie	3,98	856
FeF_2	Tetragonală (rutil) albă	4,83	1000
CoF_2	Tetragonală (rutil), roză-roșie	4,46	
NiF_2	Tetragonală (rutil), verde	4,63	
CuF_2	Cubică (fluorită), albastră	2,93	
Cloruri			
$TiCl_2$	Hexagonală (CdI_2), brună-neagră, delicvescentă	3,13	677
VCl_2	Hexagonală (CdI_2), verde, delicvescentă	3,23	1000
$CrCl_2$	Cristale albe, delicvescente	2,75	824
$MnCl_2$	Romboedrică ($CdCl_2$) roză, delicvescentă	2,97	650
$FeCl_2$	Romboedrică ($CdCl_2$), incoloră, delicvescentă, sublimează	2,98	670
$CoCl_2$	Romboedrică ($CdCl_2$), albastră, sublimează	3,35	1049
$NiCl_2$	Romboedrică ($CdCl_2$), galbenă	3,55	1001
$CuCl_2$	Monoclină, brună-galbenă, higroscopică	3,05	498
Bromuri			
$TiBr_2$	Pulbere neagră	4,31	627
VBr_2	Hexagonală, galben-brună		827
$CrBr_2$	Hexagonală albă	4,35	842
$MnBr_2$	Hexagonală (CdI_2), roză, delicvescentă	4,38	698
$FeBr_2$	Hexagonală (CdI_2), galbenă, se descompune la cald	4,63	670
$CoBr_2$	Hexagonală (CdI_2), verde, se descompune la cald	4,90	
$NiBr_2$	Romboedrică ($CdCl_2$), galbenă, delicvescentă	4,64	1001
$CuBr_2$	Monoclină, neagră, delicvescentă		498
Ioduri			
TiI_2	Lame negre, higroscopice	4,3	627
VI_2	Hexagonală, violet-roză, sublimează la 770 °C	5,44	
CrI_2	Aciculară, galbenă-brună, higroscopică	5,02	793
MnI_2	Hexagonală (CdI_2) roză-brună, delicvescentă, se descompune la 80 °C	5,01	
FeI_2	Hexagonală (CdI_2), galbenă	5,31	592
CoI_2	Hexagonală (CdI_2), galbenă, nestabilă	5,45	
NiI_2	Romboedrică ($CdCl_2$), cenușiu-neagră	5,83	797
—			

difluorurii, celelalte dihalogenuri sînt ușor solubile în apă și alcool. Diiodura distilă în vid, iar la 500 °C disociază. Tratate cu amoniac, îl absorb transformîndu-se în *ammine* de tipul $[Cr(NH_3)_6]X_2$ (X = Cl, Br, I). Față de sărurile de Sn, Au, Pt, Pd, și alte metale, au caracter reducător.

Dihalogenurile de molibden și wolfram, în realitate *hexameri* de tipul $[M_6X_8]X_4$ (X = Cl, Br, I), conținînd ioni $[M_6X_8]^{4+}$ aparțin clasei de combinații denumite *clusteri* (cap. 11).

Manganul (II), *tehnețiul* (II) *și reniul* (II) au, de asemenea, posibilitatea de a forma dihalogenuri, dintre care cele de tehnețiu și reniu au stabilitate mică, neputînd fi comparată cu a manganului. Structural, MnF_2 este tetragonală cu rețea de tip rutil (fig. 2—19), $MnCl_2$ și $MnBr_2$ romboedrice cu rețele stratificate de tip $CdCl_2$, iar MnI_2 hexagonală stratificată de tip CdI_2. Cu excepția MnF_2 greu solubilă în apă, sub acțiunea căreia se descompune hidrolitic la *oxifluorură*, celelalte se dizolvă ușor în apă rezultînd soluții colorate în roz-deschis. Din soluții apoase, separă *cristalohidrați* $MnX_2 \cdot n\,H_2O$ cu $n = 4$ în cazul MnF_2, $n = 6, 4, 2$ pentru $MnCl_2$ și $MnBr_2$ și $n = 8, 6, 4, 2, 1$ în cazul MnI_2. Cristalohidrații au stabilitate redusă, prin încălzire deshidratîndu-se treptat. Stabile față de oxigenul din aer, în stare uscată și în soluții acide, MnX_2 se oxidează în soluții bazice. Pentru oxidarea soluțiilor acide au nevoie de oxidanți puternici (ozon, persulfați, etc.). Soluțiile neutre prin încălzire separă un precipitat de MnO_2 ca rezultat al oxidării $Mn(OH)_2$ bază slabă, produs prin hidroliza MnX_2 în apă. Tratate cu halogenuri alcaline sau de amoniu, formează compuși de tipul : $M^I[MnX_3]$; ($X = F, Cl$); $M^I_2[MnX_4]$ și $M^I_4[MnX_6]$; ($X = F, Cl, Br$) de culoare roz și stabilitate redusă.

Dihalogenurile de fier, cobalt și nichel, se aseamănă cu cele de mangan și zinc. Difluorurile cristalizează în sistemul tetragonal în rețele de tipul rutilului (fig. 2—19), diclorurile în rețele romboedrice stratificate de tipul $CdCl_2$ (fig. 2—31) iar dibromurile și diiodurile, cu excepția $NiBr_2$ și NiI_2 de asemenea romboedrice, sînt hexagonale cu rețele stratificate de tipul CdI_2 (fig. 2—30).

Dihalogenurile din grupa fierului, sînt solubile în apă cu excepția $FeCl_2$ și $NiCl_2$ cu o solubilitate mai mică, comparabilă cu a difluorurilor în alcool.

$FeCl_2$, $NiBr_2$ și NiI_2 au proprietăți delicvescente. Din apă separă numeroși cristalohidrați cu un număr variabil de molecule de apă :

$FeF_2 \cdot nH_2O$; $n = 4{,}8$; $CoF_2 \cdot nH_2O$; $n = 2, 3, 4$; $NiF_2 \cdot nH_2O$; $n = 2, 3, 4$

$FeCl_2 \cdot nH_2O$; $n = 6, 4, 2, 1$; $CoCl_2 \cdot nH_2O$; $n = 6, 4, 2, 1$; $NiCl_2 \cdot nH_2O$; $n = 7, 6, 4, 2$

$FeBr_2 \cdot nH_2O$; $n = 9, 6, 4, 2$; $CoBr_2 \cdot nH_2O$; $n = 6, 4, 2, 1$

$FeI_2 \cdot nH_2O$; $n = 9, 6, 4, 2$; $CoI_2 \cdot nH_2O$; $n = 9, 6, 4, 2$

Derivații cu 6 și 4 molecule de apă, de fapt pot fi considerați combinații complexe de forma : $[M(H_2O)_6]X_2$; $[M(H_2O)_4X_2] \cdot 2H_2O$. În soluții apoase diluate, dihalogenurile acestor elemente, disociază în anioni și cationi hidratați de tipul : $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ slab-verde, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ roz și $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ verde. Cu această ocazie, subliniem schimbările de culoare ce survin la hidratarea $CoCl_2$ anhidră de culoare albastră, pe baza fenomenului *izomeriei de hidratare* (v. cap. 11) : $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ roșie și $[Co(H_2O)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$ albastru-violet. Elementele din triada fierului se remarcă prin proprietatea de a forma *compuși coordinativi*, printre care un loc important îl ocupă cei de tipul :

- $M^I_2[M(H_2O)_2X_4]$ de exemplu : $M^I_2[Co(H_2O)_2Cl_4]$; $M^I_2[Co(H_2O)_2Br_4]$;
- $M^I[M(H_2O)_3X_3]$ de exemplu : $M^I[Fe(H_2O)_3Cl_3]$; $M^I[Ni(H_2O)_3F_3]$;
- $[M(H_2O)_4X_2]$ de exemplu : $[Fe(H_2O)_4Cl_2]$; $[Co(H_2O)_4Cl_2]$; $[Ni(H_2O)_4Cl_2]$.

Dihalogenurile de fier, cobalt și nichel, reacționează cu amoniacul (în atmosferă inertă la cobalt), rezultînd *hexaammine* de tipul $[M(NH_3)_6]X_2$ cu stabilitate redusă, în contact cu apa descompunîndu-se hidrolitic conform ecuației generale:

$$[M(NH_3)_6]X_2 + 6\ H_2O \rightleftharpoons M(OH)_2 + 4\ NH_4OH + 2\ NH_4X \qquad (9-59)$$

Se cunosc și *acvopentaammine* de forma $[M(H_2O)(NH_3)_5]X_2$ cum sînt:

$$[Fe(H_2O)(NH_3)_5]F_2 \text{ și } [Ni(H_2O)(NH_3)_5]F_2.$$

În apă, în urma hidrolizei, au caracter acid:

$$MX_2 + H_2O \rightleftharpoons M(OH)X + HX \qquad (9-60)$$

separînd în timp hidroxizii de tipul $M(OH)_2$, care ulterior se oxidează ușor cu oxigenul din aer, mai ales în mediu alcalin, la $M(OH)_3$. Așa se explică faptul, că prin ședere, soluțiile feroase depun $Fe(OH)_3$, iar cele cobaltoase $Co(OH)_3$. În mediu acid, oxidarea se realizează în prezență de oxidanți, mai ales în cazul cobaltului. Prin încălzire, dibromurile de fier și cobalt se descompun, iar clorurile de fier și cobalt, sublimează la 670° și 1049°C. În atmosferă de hidrogen la cald, dihalogenurile din grupa fierului se reduc la metal:

$$MX_2 + H_2 \rightleftharpoons M + 2\ HX;\ M = Fe, Co, Ni \qquad (9-61)$$

iar prin încălzire în aer se transformă în oxizi:

$$2FeX_2 + 3/2O_2 \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 2X_2 \qquad (9-62)$$

$$3CoX_2 + 2O_2 \rightleftharpoons Co_3O_4 + 3X_2 \qquad (9-63)$$

$$2NiX_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NiO + 2X_2 \qquad (9-64)$$

Tratate cu halogenuri alcaline, dihalogenurile de Fe, Co și Ni se transformă în *acidocomplecși* de tipul: $M^I[FeX_3]$; $X = F$, Br; $M^I[CoX_3]$; $X = F$, Cl; $M^I[NiX_3]$; $X = F$, Cl, Br; $M^I_2[FeF_4]$; $M^I_2[CoX_4]$; $X = F$, Cl, I; $M^I_2[NiX_4]$; $X = F$, Cl, Br; $M^I_4[FeCl_6]$; $M^I_4[CoX_6]$; $X = Cl$, Br, I.

Diclorura de fier și difluorura de cobalt au proprietăți paramagnetice.

Metalele din subgrupa platinei, pot forma dihalogenuri dintre care cele mai studiate au fost cele de paladiu și platină. Aceste combinații se prezintă sub formă de cristale sau pulberi foarte variat colorate în galben-brun, roșu, roșu-brun, verde pînă la negru (tabela 9–11). Dihalogenurile de Ru, Rh, Ir și Pt au structură stratificată cu rețele romboedrice de tip $CdCl_2$ (fig. 2–31), PdF_2 este tetragonală cu rețea de tip rutil (fig. 2–19) iar $PdCl_2$ rombică cu structură în lanț (fig. 2–37). $PdCl_2$ și $PtCl_2$ formează *hexameri* Pd_6Cl_{12} și Pt_6Cl_{12} de *tip cușcă* (fig. 11–99).

Majoritatea dihalogenurilor platinice sînt greu solubile în apă, cu excepția $IrCl_2$ și $PdCl_2$ ușor solubile, o parte din ele ($PdCl_2$, $OsCl_2$ și PtF_2) fiind delicvescente.

Prin încălzire între 350°–780°C se descompun în elemente:

$$MX_2 \xrightleftharpoons{350°-780°C} M + X_2 \qquad (9-65)$$

iar $PdCl_2$ sublimează la 738°C.

Tabela 9–11

Dihalogenuri de paladiu și platină

Compusul	*Structură, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Structură, culoare, caracteristici*
Fluoruri		*Bromuri*	
PdF_2	Tetragonală (rutil), brună, violet, volatilă, se descompune la cald	$PdBr_2$	Pulbere roșie-brună, se descompune la cald
PtF_2	Cristale roșii, galben brune, delicvescente, se descompune la cald	$PtBr_2$	Pulbere brună, $D = 6{,}65$, se descompune la 250 °C
Cloruri		*Ioduri*	
$PdCl_2$	Rombică sau cubică, roșie-închis, delicvescentă, sublimează la 738 °C	PdI_2	Pulbere neagră, se descompune la 350 °C
$PtCl_2$	Romboedrică ($CdCl_2$), verde-măslinie, se descompune la 581 °C, $D = 5{,}87$	PtI_2	Pulbere neagră, se descompune la 300 °C, $D = 6{,}4$

Dihalogenurile platinice se dizolvă în hidracizi cu formare de *acidocomplecși* $H_2[MX_4]$ și în săruri ale metalelor alcaline, rezultînd compuși de tipul $M^I_2[MX_4] \cdot nH_2O$. Prin tratare cu NH_4OH se obțin *tetraammine* de forma $[M(NH_3)_4]X_2$. În tabela 9–12 se dau exemple de compuși coordinativi ai platinei și paladiului.

Cuprul (II) formează dihalogenuri cu toți halogenii în afară de iod. Difluorura anhidră, este cubică cu rețea de tip fluorită, iar diclorura și dibromura au rețele monocline. Diclorura anhidră dimerizează (Cu_2Cl_4) putînd fi considerată *autocomplex* $Cu[CuCl_4]$, iar dibromura se remarcă datorită structurii în lanț (fig. 9–9). Diclorura și dibromura, substanțe delicvescente, se dizolvă ușor în apă și alcool, în opoziție cu difluorura greu solubilă în apă rece, reacționînd cu apa caldă, conform reacției:

$$CuF_2 + H_2O \rightleftharpoons CuO + 2HF \qquad (9-66)$$

Tabela 9–12

Exemple de combinații complexe de Pd(II) și Pt(II)

Complexul	*Structură, aspect, culoare, caracteristici*
$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$	Tetragonală, galbenă, se descompune la încălzire, greu solubil în apă
$[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$	Tetragonală, incolor, solubil în apă, se descompune la 120 °C
$[Pd(NH_3)_2(OH)_2]$	Microcristale galbene, solubil în apă rece, se descompune în apă caldă
$(NH_4)_2[PtCl_4]$	Rombică sau tetragonală, roșie, solubil în apă
$Na_2[PtCl_4]$	Prisme roșii, solubil în apă, se descompune la 100 °C
$K_2[PtCl_4]$	Rombică, brună
$Na_2[PdCl_4] \cdot 3H_2O$	Brună-roșie, delicvescent, solubil în apă

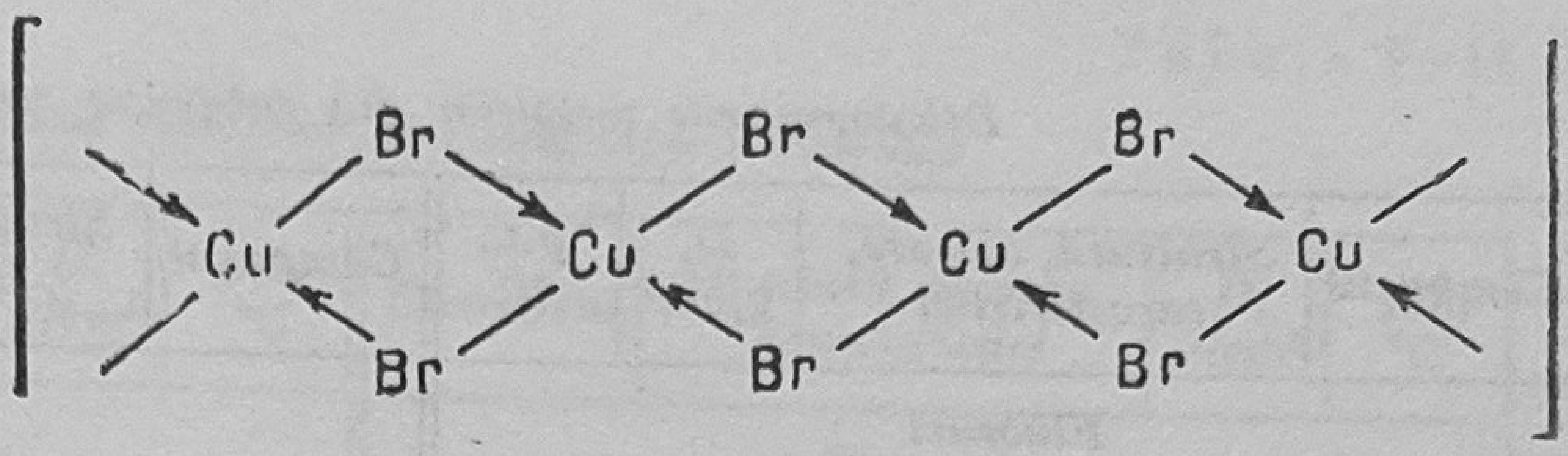


Fig. 9.9 Structura în lanț a $CuBr_2$.

Soluțiile dihalogenurilor de cupru, caracteristic colorate în albastru, atestă existența *ionului hidratat* $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Prin tratare cu amoniac, rezultă *tetraammine* $[Cu(NH_3)_4]X_2$, solubile, albastre-azurii, iar cu halogenurile metalelor alcaline, *acidocomplecși* de tipul $M^I[CuX_3]$ și $M^I_2[CuX_4]$.

CuF_2 și $CuBr_2$ formează dihidrați $CuX_2 \cdot 2\ H_2O$, iar $CuCl_2$ hidrați cu 1—4 molecule de apă $CuCl_2 \cdot nH_2O$.

Încălzite în atmosferă de hidrogen molecular, se reduc la cupru metalic.

Zincul, cadmiul și mercurul, formează seria completă a dihalogenurilor.

Fluorurile cristalizează în rețele cubice de tipul fluoritei (fig. 2—17) cu excepția difluorurii de zinc polimorfă, putînd cristaliza în sistemele monoclin, triclin sau tetragonal de tip rutil (fig. 2—19). Clorurile și bromurile cristalizează în sistemul romboedric în rețele de tip $CdCl_2$ (fig. 2—31) în afară de cele de mercur rombice, iar iodurile de zinc și cadmiu în rețele hexagonale de tip CdI_2 (fig. 2—30). Diiodura de mercur se prezintă dimorfă și anume: varietatea tetragonală roșie și cea rombică, de culoare galbenă. Structural, diclorura mercurică $HgCl_2$, aparține compușilor cu rețea moleculară. Ca aspect exterior, dihalogenurile din subgrupa zincului, sînt substanțe albe-incolore, cu excepția $CdCl_2$ și HgI_2 galbene și a CdI_2 brună (tabela 9—13). Spre deosebire de fluoruri, dihalogenurile de zinc și cadmiu, se dizolvă ușor în apă și alcool, reacția producîndu-se cu mare degajare de căldură în cazul dihalogenurilor de zinc, care hidrolizează acid:

$$ZnX_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2HX \qquad (9-67)$$

Dihalogenurile de mercur prin hidroliză, trec în *săruri bazice*:

$$HgX_2 + H_2O \rightleftharpoons Hg(OH)X + HX \qquad (9-68)$$

Cu excepția difluorurii mercurice HgF_2, ionică, toate celelalte dihalogenuri mercurice, au caracter de combinații covalente și în apă nu ionizează, deși sînt relativ solubile. Dihalogenurile de zinc și cadmiu prin tratare cu amoniac se transformă în *amminocomplecși* solubili, incolori de tipul: $[Zn(NH_3)_2X_2]$; $[Zn(NH_3)_4]X_2$; $[Zn(NH_3)_6]X_2$; $[Cd(NH_3)_2X_2]$; $[Cd(NH_3)_4]X_2$.

De asemenea, reacționează cu halogenurile alcaline, rezultînd *acidocomplecși* de forma: $M^I[ZnX_3]$; $M^I[CdX_3]$; $M^I[HgX_3]$; $M^I_2[ZnX_4]$, $M^I_2[CdX_4]$ și $M^I_2[HgX_4]$.

Dihalogenurile de zinc separă numeroși hidrați: $ZnF_2 \cdot 4H_2O$, $ZnCl_2 \cdot nH_2O$ $(n = 3{,}4)$; $ZnBr_2 \cdot nH_2O$ $(n = 3{,}2)$ și $ZnI_2 \cdot nH_2O$ $(n = 4{,}2)$ În cazul cadmiului, numai diclorura și diiodura formează hidrați: $CdCl_2 \cdot nH_2O$ $(n = 5, 4, 2, 1)$ și $CdBr_2 \cdot 4H_2O$, iar la mercur (II) numai difluorura are un hidrat $HgF_2 \cdot 2H_2O$. Diclorurile de Zn, Cd și Hg sublimează peste 300 °C.

Tabela 9—13

Dihalogenurile metalelor din subgrupa zincului

Compusul	Structură, culoare, caracteristici	D, g/cm³	p.t., °C	Compusul	Structură, culoare, caracteristici	D, g/cm³	p.t., °C
	Fluoruri				*Bromuri*		
ZnF_2	Tetragonală (rutil), monoclină sau triclină, incoloră	4,84	872	$ZnBr_2$	Romboedrică ($CdCl_2$), incoloră, delicvescentă	4,21	394
CdF_2	Cubică (fluorită), albă	6,64	1100	$CdBr_2$	Romboedrică ($CdCl_2$), galbenă	5,19	567
HgF_2	Cubică (fluorită), incoloră	8,95	645	$HgBr_2$	Rombică stratificată, incoloră	6,10	236
	Cloruri				*Ioduri*		
$ZnCl_2$	Romboedrică ($CdCl_2$), albă delicvescentă	2,91	262	ZnI_2	Hexagonală (CdI_2) albă delicvescentă	4,66	446
$CdCl_2$	Romboedrică ($CdCl_2$), incoloră, foarte higroscopică	4,04	568	CdI_2	Hexagonală, stratificată, brună	5,67	388
$HgCl_2$	Rombică, albă, incoloră	5,44	276	HgI_2	Tetragonală stratificată (roșie) și rombică (galbenă)	6,27	259

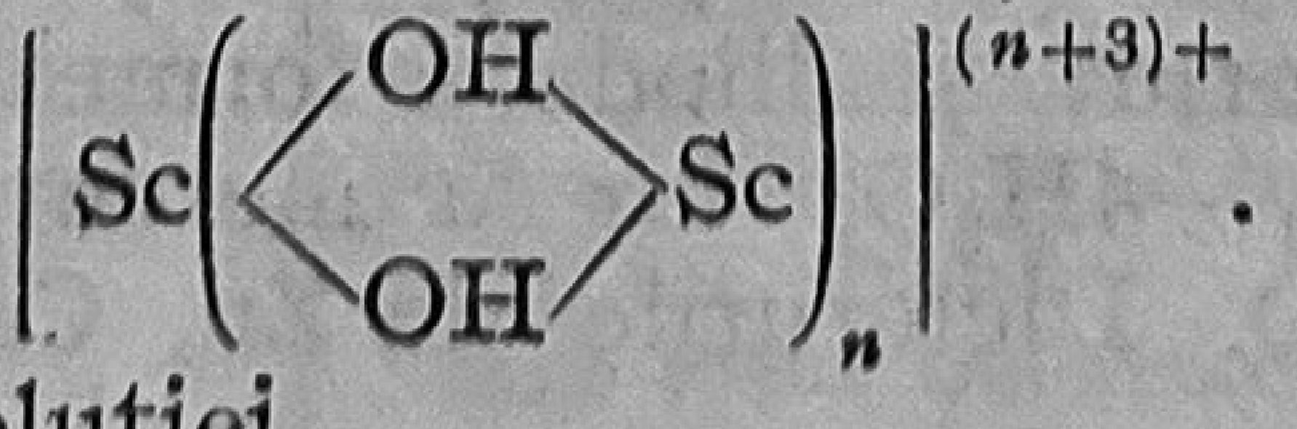
9.4.4. HALOGENURI DE TIP MX_3

Printre metalele tranziționale, apte a forma trihalogenuri, se numără: Sc, Y, La, Ln, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt și Au.

Metalele din subgrupa scandiului, dau naștere la toată seria de trihalogenuri, dintre care trifluorurile cristalizează cu cîte o jumătate de moleculă de apă $MF_3 \cdot 1/2H_2O$. Rețelele cristaline, sînt rombice, romboedrice sau hexagonale, numai LaF_3 avînd o rețea ionică hexagonal stratificată. Cu excepția LaI_3 colorată în galben, toate celelalte trihalogenuri se prezintă incolore (tabela 9—14), în majoritate higroscopice sau delicvescente. Punctele de topire și de fierbere au valori ridicate, mai ales în cazul trifluorurilor. Spre deosebire de acestea din urmă, greu solubile în apă, celelalte trihalogenuri se dizolvă ușor în apă și alcool. În prezența apei, de fapt trihalogenurile hidrolizează, trifluorurile trecînd în *oxifluoruri* de tipul MOF, iar celelalte în hidroxizi, conform reacțiilor:

$$MF_3 + H_2O \rightleftharpoons MOF + 2HF \tag{9—69}$$

$$MX_3 + 3H_2O \rightleftharpoons M(OH)_3 + 3HX \tag{9—70}$$

unde X = Cl, Br, I. Prin hidroliză, scandiul are tendința de a forma *polimeri* de tipul: 

$$\left|Sc\left(\begin{matrix}OH\\ \\ OH\end{matrix}\right)Sc\right|_n^{(n+3)+}$$

. Lanțul acesta crește pe măsură ce crește *p*H-ul soluției.

Tabela 9–14

Trihalogenurile metalelor din subgrupa scandiului

Compusul	*Structură, culoare, caracteristici*	D, g/cm³	p.t., °C	*Compusul*	*Structură, culoare, caracteristici*	D, g/cm³	p.t., °C
Fluoruri				*Bromuri*			
ScF_3	Romboedrică, incoloră		1227	$ScBr_3$	Cristale incolore, higroscopice	3,91	960
YF_3	Cubică sau ortorombică, incoloră	4,01	1387	YBr_3	Cristale incolore, delicvescente		904
LaF_3	Hexagonală stratificată, incoloră	5,93	1427	$LaBr_3$	Hexagonală (UCl_3), incoloră	5,06	783
Cloruri				*Ioduri*			
$ScCl_3$	Romboedrică, incoloră	2,39	960	ScI_3	Cristale incolore,		945
YCl_3	Romboedrică, inincoloră	3,84	852	YI_3	Cristale incolore,		1307
$LaCl_3$	Hexagonală (UCl_3), incoloră, higroscopică	4,81	927	LaI_3	Ortorombică,	5,26	761

Oxihalogenurile se obțin în special prin încălzirea hidraților corespunzători, de exemplu:

$$LaCl_3 \cdot 7H_2O \xrightarrow{900°C} LaOCl + 2HCl + 6H_2O \qquad (9-71)$$

Prin tratarea trihalogenurilor din subgrupa scandiului cu halogenuri alcaline (topire la cald), rezultă *acidosăruri* de forma: $M^I[MX_4]$; ($X = F$, Br, I) și $M_3^I[MX_6]$; ($X = F$, Cl, I). În cazul compușilor cu fluorul se poate atinge numărul de coordinare cinci: $M_2^I[MF_5]$; ($M = Sc$, Y). Triclorurile formează hidrați cu 6 sau 7 molecule de apă: $ScCl_3 \cdot 6H_2O$, $YCl_3 \cdot 6H_2O$ și $LaCl_3 \cdot 7H_2O$.

Lantanidele, de asemenea, alcătuiesc o serie de trihalogenuri, substanțe cristaline alb-incolore sau colorate în galben cele de Sm, Dy și Ho, în verde cele de Nd și Ho și în roz trihalogenurile de Er. Structural, prezintă rețele cristaline în sistemul hexagonal sau ortorombic. Triclorurile, tribromurile și triiodurile se dizolvă ușor în apă, separînd în timp hidrați, în opoziție cu trifluorurile, substanțe cu solubilitate mică.

Trihalogenurile actinidelor după rețelele cristaline, se grupează mai ales în hexagonale și ortorombice, derivații de uraniu, neptuniu și plutoniu fiind stabili în soluție, în aer avînd mare tendință de a se oxida.

În cazul *titanului și zirconiului*, spre deosebire de hafniu la care se cunoaște numai triiodura HfI_3, s-au sintetizat toate trihalogenurile, sub forma unor substanțe pulverulente sau cristaline (tabela 9–15), colorate viu de la roșu-purpuriu (TiF_3), violet ($TiCl_3$, TiI_3), albastru ($TiBr_3$, $ZrBr_3$), brun ($ZrCl_3$) la negru (ZrI_3). Încălzite în vid, disproporționează, iar $TiCl_3$ sublimează la 432°C:

$$2MX_3 \xrightleftharpoons{330°-900°C} MX_2 + MX_4 \qquad (9-72)$$

Tabela 9–15

Trihalogenuri de titan și zirconiu

Compusul	*Structură, aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Structură, aspect, culoare, caracteristici*
	Fluoruri		*Bromuri*
TiF_3	Pulbere roșie-purpurie, *p.t.* = 1227 °C	$TiBr_3 \cdot 6H_2O$	Cristale, albastre-negre, disproporționează la 900 °C
ZrF_3	Cristale negre, *D* = 3,0, disproporționează la 330 °C	$ZrBr_3$	Pulbere albastră-neagră, se descompune la 350 °C
	Cloruri		*Ioduri*
$TiCl_3$	Cristale violet-închis, delicvescente, sublimează la 423 °C	$TiI_3 \cdot 6H_2O$	Cristale violete, disproporționează la cald
$ZrCl_3$	Cristale brune, *D* = 3,0, se descompune la 350 °C	ZrI_3	Pulbere neagră

Sub acțiunea apei hidrolizează trecînd în dioxizi cu degajare de hidrogen:

$$2MX_3 + 4H_2O = 2MO_2 + 6HX + H_2 \qquad (9-73)$$

Din punct de vedere chimic, au caracter reducător, de exemplu:

$$3TiCl_3 + AuCl_3 = 3TiCl_4 + Au \qquad (9-74)$$

Titanul formează *acidocomplecși* de tipul: $M^I_2[TiF_5]$ și $M^I_3[TiF_6]$ precum și *cristalohidrați* $TiX_3 \cdot 6H_2O$; ($X = Cl, Br, I$). Triclorurii de titan $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ îi corespund trei *izomeri de hidratare:*
$[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ violet; $[Ti(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ verde și un compus verde-închis $[Ti(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. De asemenea se cunoaște și *ammina complexă* de forma $[Ti(NH_3)_6]Cl_3$

Trihalogenurile de vanadiu, niobiu și tantal, sînt substanțe pulverulente sau cristalizate în sistemul rombic (VF_3) sau cubic (NbF_3, TaF_3), excelînd printr-o gamă foarte variată de culori, de la galben-verde (VF_3), roz-roșietic (VCl_3), verde-negru (VBr_3) la verde-închis (VI_3) așa cum rezultă din tabela 9–16.

Fiind foarte delicvescente, trihalogenurile de vanadiu cu excepția trifluorurii, se dizolvă în apă și alcool, reacția suferind o puternică hidroliză, cu formare de săruri de *vanadil*:

$$VX_3 + H_2O \rightleftharpoons VOX + 2HX \qquad (9-75)$$

Din soluții apoase separă *acvocomplecși* de tipul: $[VF_3(H_2O)_3]$, $[V(H_2O)_6]Cl_3$ (cu trei izomeri de hidratare), $[V(H_2O)_6]Br_3$ și $[V(H_2O)_6]I_3$. Prin dizolvarea halogenurilor anhidre în amoniac lichid, se obțin *ammine* colorate în roșu-brun: $[V(NH_3)_6]Cl_3$ și $[V(NH_3)_6]Br_3$. Reacționînd cu halogenurile metalelor alcaline, trihalogenurile de vanadiu generează complecși de tipul:

$$M^I[VF_4(H_2O)_2];\ M^I_2[VF_5(H_2O)];\ M^I_3[VF_6];\ M^I[VCl_4];\ M^I_3[VCl_6].$$

Tabela 9–16

Trihalogenurile metalelor din subgrupa vanadiului

Compusul	*Structură, aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Structură, aspect, culoare, caracteristici*
Fluoruri		*Bromuri*	
VF_3	Rombică, galben-verde, sublimează la 1427°C, $D = 3{,}36$, *p.t.* = = >800°C	VBr_3	Cristale verzi-negre, delicvescente, se descompun la cald
NbF_3	Cubică (ReO_3), albastră, $D = 4{,}02$, sublimează la 570°C	$NbBr_3$	Pulbere neagră, sublimează la 925°C
TaF_3	Cubică (ReO_3), albă-cenușie	$TaBr_3$	Pulbere verde
Cloruri		*Ioduri*	
VCl_3	Plăci strălucitoare, roz-roșii, delicvescente, $D = 3{,}0$, se descompun la cald	VI_3	Pulbere cristalină, verde-închis, delicvescentă
$NbCl_3$	Cristale negre, sublimează la 400°C	NbI_3	Solid, neagră
$TaCl_3$	Solid, verde-închis, distilă la 352°C, $D = 3{,}84$, disproporționează la 500°C		

Trihalogenurile de niobiu, substanțe colorate în negru se deosebesc de triflourura de niobiu NbF_3 de culoare albastră cu structură cubică de tipul ReO_3 (fig. 8–3). În general au stabilitate redusă și nu reacționează cu apa la rece. Prin calcinare în aer sau oxigen, ori prin tratare cu HNO_3 se oxidează la Nb_2O_5. Trifluorura și triclorura sublimează în vid la 570°C (NbF_3) și 400°C ($NbCl_3$).

Compușii corespunzători de tantal TaX_3 se prezintă sub forma unor substanțe solide, colorate în verde, solubile în apă rece, cu o stabilitate relativă, oxidîndu-se ușor în apă fierbinte la $Ta_2O_5 \cdot 5H_2O$. Excepție face TaF_3, substanță alb-cenușie, cu structură de tipul ReO_3, greu solubilă în apă și acizi. Prin încălzire la 500°C, triclorura de tantal disproporționează în $TaCl_2$ și $TaCl_5$:

$$3TaCl_3 \xrightarrow{500^\circ C} 2TaCl_2 + TaCl_5 \qquad (9-76)$$

iar sub acțiunea hidroxizilor alcalini, trihalogenurile de tantal trec în $Ta_2O_3 \cdot 3H_2O$. La încălzirea unei soluții apoase de $TaBr_3$ se separă $TaO_2 \cdot 2H_2O$ cu degajare de hidrogen.

Dintre metalele din grupa VI*B*, singur cromul generează trihalogenuri cu toți halogenii, substanțe cristaline cu structură hexagonal stratificată sau rombică, colorate puternic în roz, verde, negru-violet (tabela 9–17). Anhidre, se dizolvă greu în apă, alcool și acizi, ceva mai ușor în prezența urmelor de dihalogenuri de crom. În soluție apoasă, din cauza tendinței accentuate de a forma combinații complexe nu se întîlnește practic ionul Cr^{3+} ci numai *cationul hidratat* $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ care imprimă soluțiilor culori de la violet la verde:

$$\underset{\textit{Violet}}{[Cr(H_2O)_6]^{3+}} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\textit{Verde}}{[Cr(H_2O)_5OH]^{2+}} + H_3O^+ \qquad (9-77)$$

Tabela 9–17

Trihalogenurile metalelor din subgrupa cromului

Compusul	*Structură, aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Structură, aspect, culoare, caracteristici*
	Fluoruri		*Bromuri*
CrF_3	Rombică, verde, $D = 3{,}8$, *p.t.* = 1000 °C, sublimează la 1427 °C	$CrBr_3$	Rombică (BiI_3), verde-măslinie, $D = 4{,}25$, p.*t.* = 1127 °C, sublimează la 927 °C
MoF_3	Solid, roşu	$MoBr_3$	Acicular, verde-închis
—		$K_3W_2Br_9$	Solubil în apă
	Cloruri		*Ioduri*
$CrCl_3$	Hexagonală stratificată, roză, delicvescentă, $D = 3{,}76$, *p.t.* = 1150 °C, sublimează la 1300 °C	CrI_3	Cristale, negre-violet
$MoCl_3$	Pudră, acicular, roşu-închis, $D = 3{,}57$, se descompune la cald	—	
$K_3W_2Cl_9$	Galben-verde, solubil în apă	—	

Proprietatea de hidroliză a trihalogenurilor de crom este mai accentuată decît a dihalogenurilor. Din soluţii apoase ele separă *acvocomplecşi* cristalini, coloraţi în violet de tipul $[Cr(H_2O)_6]X_3$; ($X = F$, Cl, Br), solubili în apă, alcool, eter, etc. *Clorura de hexaacvocrom* (III) prezintă trei izomeri de hidratare: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ cristale monocline violete; $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ pulbere microcristalină verde-deschis higroscopică şi $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2\,H_2O$ pulbere verde-închis higroscopică. Între aceşti izomeri, în funcţie de temperatură şi concentraţie se stabileşte următorul echilibru:

$$\underset{\text{Violet}}{[Cr(H_2O)_6]Cl_3} \rightleftharpoons \underset{\text{Verde-deschis}}{[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Verde-închis}}{[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O} \qquad (9-78)$$

În tabela 9–18 se dau principalele tipuri de combinaţii complexe ale cromului în starea de oxidare (III).

Trihalogenurile de molibden MoX_3, cu excepţia triiodurii, compuşi cu caracter reducător şi stabilitate mijlocie, sînt substanţe cristaline colorate în roz, roşu, verde-închis, greu solubile în apă şi alcool, trifluorura de molibden MoF_3 fiind izomorfă cu ReO_3 (fig. 8–3). Prin încălzire în aer umed, MoF_3 trece în MoO_3 şi HF iar $MoCl_3$ în aer umed la temperatura obişnuită formează oxiclorura de molibden MoOCl:

$$MoF_3 + 3H_2O = MoO_3 + 3HF + 3/2H_2 \qquad (9-79)$$

$$MoCl_3 + H_2O \rightleftharpoons MoOCl + 2HCl \qquad (9-80)$$

Sub acţiunea hidroxizilor alcalini precipită $Mo(OH)_3$ brun-negru, greu solubil în acizi diluaţi. Trihalogenurile de molibden, formează combinaţii complexe dintre care amintim: $K[MoF_4] \cdot H_2O$, $M^I_3[MoCl_6]$, $[Mo(NH_3)_6]Cl_3$, $[MoCl_2(NH_3)_4]Cl$, $[MoCl_3\ (NH_3)_3]$.

Tabela 9—18

Exemple de combinații complexe ale Cr(III)

Complexul	*Anionul X și culoarea*	*Complexul*	*Anionul X și culoarea*
$[Cr(NH_3)_6]X_3$	Cl, I, galbene, portocalii	$M_3^I[CrX_6]$	F, Cl
$[Cr(H_2O)(NH_3)_5]X_3$	Cl, I portocalii	$[Cr(NH_3)_5X]X_2$	Cl, Br, I
$[Cr(H_2O)_2(NH_3)_4]X_3$	Cl, Br roșii	$[Cr(NH_3)_4X_2]X$	Cl, Br
$Cr(H_2O)_3(NH_3)_3]X_3$	Cl, Br, roșii-brune	$[Cr(NH_3)_3X_3]$	Cl, Br verde
$[Cr(H_2O)_4(NH_3)_2]X_3$	Cl, Br violet-roșii	$M^I[Cr(NH_3)_2X_4]$	F, Cl
$[Cr(en_3)]X_3$	Cl, Br galbene	$M_2^I[Cr(NH_3)_5X]$	F, Cl, Br

Starea de oxidare (III) nefiind caracteristică pentru wolfram, nu întîlnim trihalogenuri de tipul WX_3. În schimb, se cunosc o serie de complecși cu clor și brom de formă generală $M_3^I[W_2X_9]$ aparținînd clasei clusterilor, descriși în cap. 11.

Trihalogenurile metalelor din subgrupa manganului. Dintre halogenurile de Mn(III) se cunosc numai trifluorura MnF_3 roșie cu structură monoclină în care atomul de Mn are o coordinație octaedrică distorsionată, stabilă și triclorura de mangan $MnCl_3$ cristalină, brună foarte instabilă, ce se descompune la —40 °C sau în prezența urmelor de apă (tabela 9—19). Fiind instabile, aceste trihalogenuri au caracter oxidant, hidrolizează cu apa la MnOOH și disproporționează.

Tabela 9—19

Trihalogenuri de mangan și reniu

Compusul	*Structură, aspect, culoare, caracteristici*
MnF_3	Monoclină, roșie, $D = 3,54$, se descompune la încălzire
$MnCl_3$	Cristale verzi-negre, se descompun la încălzire
Re_3Cl_9	Hexagonală, roșie-strălucitoare, *p.t.* = 727 °C, distilă la 827 °C
Re_3Br_9	Cristale, roșie-brună, *p.t.* = 627 °C, sublimează la 727 °C
Re_3I_9	Cristale, neagră-violet

Re(III) formează trimeri de tipul Re_3X_9; (X = Cl, Br, I), substanțe cristaline strălucitoare, de asemenea de tip cluster: $[Re_3X_8]X$.

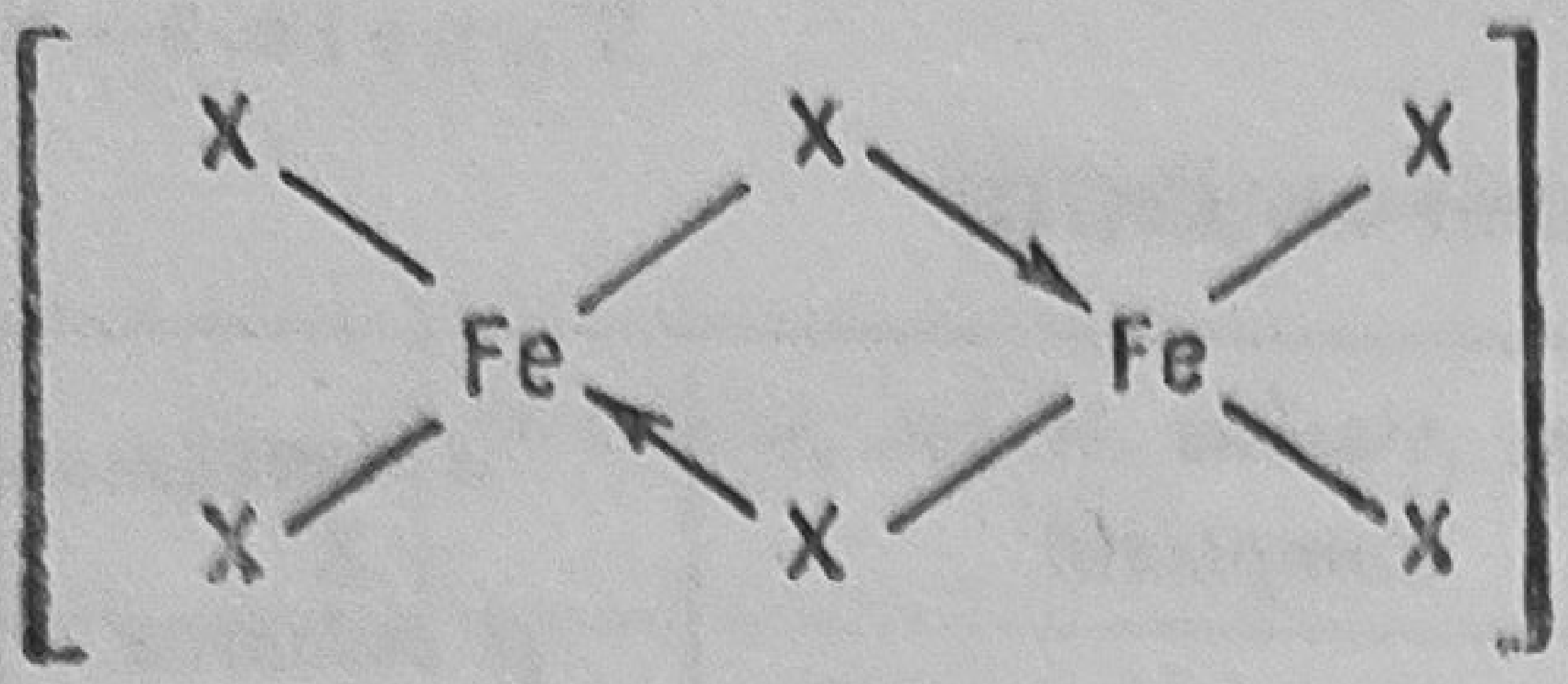


Fig. 9.10 Structura dimerilor de fier Fe_2X_6; X = Cl, Br, I în stare de vapori.

Trihalogenurile de fier și cobalt. Dacă la fier (III) se cunosc trihalogenuri cu toți halogenii, la cobalt (III) s-au preparat numai trifluorura și triclorura. Nichelul nu formează trihalogenuri.

Trifluorura de fier FeF_3 și triclorura de fier $FeCl_3$ cristalizează în rețele stratificate romboedrice de tipul $CdCl_2$ (fig. 2—31). În stare de vapori la 400°C ele *dimerizează* sub forma unor molecule duble Fe_2X_6 cu legături covalente (fig. 9—10). Triiodura de fier nu se poate obține în stare pură, ci numai în amestec cu diiodură, o iodură mixtă $2FeI_3 \cdot FeI_2 \sim Fe_3I_8$ de culoare neagră-brună. Trifluorura de fier, de culoare verde este greu solubilă în apă și alcool, pe cînd triclorura $FeCl_3$ și tribromura $FeBr_3$ de culoare roșie-brună, sînt delicvescente, solubile în apă, alcool și eter (tabela 9—20), în prezența apei hidrolizînd cu reacție acidă:

$$FeX_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3HX \qquad (9-81)$$

Tabela 9—20

Trihalogenuri de fier, cobalt și aur

Compusul	*Structură, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Structură, culoare, caracteristici*
	Fluoruri		*Bromuri*
$FeF_3 \sim (Fe_2F_6)$	Romboedrică ($CdCl_2$) sau rombică, verde, $D = 3{,}18$, $p.t. = 1027$°C	$FeBr_3 \sim (Fe_2Br_6)$	Cristale roșii-închis, delicvescente, sublimează
CoF_3	Romboedrică, brună, D = 3,88, $p.t. = 1027$°C	—	
AuF_3	Pulbere portocalie, se descompune la 500°C	$AuBr_3 \sim (Au_2Br_6)$	Plăci strălucitoare, brună-închisă, se descompune la cald
	Cloruri		*Ioduri*
$FeCl_3 \sim (Fe_2Cl_6)$	Romboedrică ($CdCl_2$), roșie-închis, delicvescentă, $D = 2{,}80$, $p.t. = 282$°C, sublimează la 315°	FeI_3	Solid, brun-negru
$CoCl_3$	Cristale, roșie, D = 2,96, stabil sub −60°C, sublimează	—	
$AuCl_3 \sim (Au_2Cl_6)$	Prisme strălucitoare, roșie-brună, foarte higroscopică, $D = 4{,}67$, se descompune la 175°C	AuI_3	Pulbere, verde-închis

De altfel, în soluții apoase slab acide, cationii de Fe^{3+} se găsesc sub formă de *ioni hexahidratați* $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Sub acțiunea amoniacului formează *hexaammine* $[Fe(NH_3)_6]X_3$; ($X = Cl$, Br), substanțe care se descompun sub acțiunea apei, iar cu halogenurile alcaline dau *acidosăruri* de tipul: $M^I[FeF_4]$; $M^I_3[FeF_6]$; $M^I_2[Fe(H_2O)F_5]$; $M^I[FeCl_4] \cdot nH_2O$; $M^I_3[FeCl_6]$; $M^I[FeBr_4]$; $M^I_3[FeBr_6]$; $M^I_2[Fe(H_2O)Br_2Cl_3]$.

În atmosferă de hidrogen, la cald se reduc la FeX_2 și ulterior la fier metalic:

$$FeX_3 + 1/2H_2 \rightleftharpoons FeX_2 + HX \qquad (9-82)$$

$$FeX_2 + H_2 \rightleftharpoons Fe + 2HX \qquad (9-83)$$

Prin încălzire la temperaturi înalte, sublimează, apoi disociază, iar în prezență de oxigen se transformă în oxizi, de exemplu:

$$FeCl_3 \rightleftharpoons FeCl_2 + 1/2Cl_2 \qquad (9-84)$$

$$2FeCl_3 + 3/2O_2 = Fe_2O_3 + 3Cl_2 \qquad (9-85)$$

Trihalogenurile de fier separă numeroși *cristalohidrați*: $FeF_3 \cdot nH_2O$ ($n = 9, 6, 5, 4, 3$) roz-roșietici; $FeCl_3 \cdot nH_2O$ ($n = 12, 7, 5, 4$) roșii, galben-brun și $FeBr_3 \cdot 6H_2O$ roșii-bruni.

La cobalt (III) în general se cunosc puține săruri simple. Dintre trihalogenuri s-au sintetizat numai trifluorura de cobalt CoF_3 cristalină rombică stratificată (fig. 2—31), de culoare brună, greu solubilă în apă și triclorura de cobalt $CoCl_3$ în realitate un dimer Co_2Cl_6, pulbere verde-închis, stabilă sub —60 °C. Sub acțiunea luminii, căldurii, apei sau alcoolului ea se descompune trecînd în diclorură, cu degajare de clor:

$$2CoCl_3 \rightleftharpoons 2CoCl_2 + Cl_2 \qquad (9-86)$$

În schimb cobaltul (III) formează un mare număr de combinații complexe stabile, cei mai reprezentativi fiind trecuți în tabela 9—21.

Tabela 9—21

Exemple de combinații complexe ale Co(III)

Complexul	*Anionul* X *și culoarea*	*Complexul*	*Anionul* X *și culoarea*
$[Co(NH_3)_6]X_3$	F, Cl, Br, I galbene	$[Co(en_3)]X_3$	F, Cl, Br, I galbene
$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]X_3$	Cl, Br, I roșii-purpurii	$[Co(NH_3)_5(H_2O)]X_3$	F, Cl, Br, I

Trihalogenurile metalelor platinice. În starea de oxidare (III), ruteniul, osmiul, paladiul și platina dau un număr mic de combinații simple și complexe (tabela 9—22), acestea avînd o stabilitate redusă și culori închise. Dintre combinațiile mai importante, menționăm pe cele de tipul: $M^I[RuX_4] \cdot nH_2O$, $M^I_2[RuX_5]$, $M^I[PtCl_4]$, $M^I_2[PdCl_5]$, $M^I_2[Ru(H_2O)X_5]$, $M^I_2[Ru(NO)X_5]$, $M^I_2[Os(NO)Cl_5]$, $M^I_3[RuX_6]$, $K_3[OsCl_6]$ în toate cazurile X = Cl, Br, I.

Rodiul (III) și iridiul (III) formează un mare număr de combinații simple și complexe stabile. Se cunosc compușii cu toți halogenii, colorați în nuanțe închise, iar dintre complecși rețin atenția cei de tipul: $M^I_2[RhCl_5]$, $M^I_3[RhCl_6]$, $M^I_3[IrCl_6]$, $[Rh(NH_3)_6]X_3$, $[Ir(NH_3)_6]X_3$, $[Rh(NH_3)_5(H_2O)]X_3$, $[Ir(NH_3)_5(H_2O)]X_3$, $[Rh(NH_3)_5X]X_2$, $[Ir(NH_3)_5X]X_2$, $[Rh(NH_3)_4X_2]X$, $[Ir(NH_3)_4X_2]X$.

Tabela 9–22

Trihalogenuri ale metalelor platinice

Compusul	*Structură, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Structură, culoare, caracteristici*
RuF_3	Pulbere cristalină, brună	$IrCl_3$	Cristale verzi-măslinii, $D = 5{,}30$ se descompune la 763°C
RhF_3	Romboedrică, roşie, $D = 5{,}38$, peste 600°C sublimează	$PtCl_3$	Cristale gri-negre, $D = 5{,}25$, *p.t.* = 435°C
IrF_3	Cristale verzi-măslinii	$RuBr_3$	Pulbere neagră
PdF_3	Romboedrică, neagră	$RhBr_3$	Pulbere brună
PtF_3	Rombică, neagră	$IrBr_3$	Cristale verzi-măslinii
$RuCl_3$	Pulbere cristalină, brună, delicvescentă, $D = 3{,}11$, se descompune peste 500°C	RuI_3	Pulbere neagră
$(OsCl_3)_n$	Cubică, brună, higroscopică	RhI_3	Pulbere neagră
$RhCl_3$	Pulbere, brună-roşie, delicvescentă, sublimează la 800°C	IrI_3	Pulbere verde

Trihalogenurile de aur. Spre deosebire de trifluorura de aur AuF_3, toate celelalte trihalogenuri *dimerizează* Au_2X_6 ($X = Cl$, Br, I), structura fiind redată în figura 9–11. Trihalogenurile de aur sînt substanţe solide, colorate viu în portocaliu, roşu-brun sau verde-cenuşiu. Sub acţiunea apei, trifluorura se descompune în $AuO(OH)$, iar triclorura în $H_2[AuOCl_3]$ sau $H[Au(OH)Cl_3]$; triiodura fiind greu solubilă în apă:

$$AuF_3 + 2H_2O \rightleftharpoons AuO(OH) + 3HF \qquad (9-87)$$

$$AuCl_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2[AuOCl_3] \qquad (9-88)$$

$$2AuCl_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H[Au(OH)Cl_3]\,] \qquad (9-89)$$

Sub acţiunea hidracizilor, triclorura şi tribromura de aur, trec în acizii complecşi: *acidul tetracloroauric* (III) $H[AuCl_4] \cdot nH_2O$ cristale galbene higroscopice şi *acidul tetrabromoauric* (III) $H[AuBr_4] \cdot nH_2O$ cristale roşii ($n = 4$, 5, 6), capabili să hidrolizeze cu apa conform reacţiei generale:

$$H[AuX_4] + H_2O \rightleftharpoons H[Au(OH)X_3] + HX \qquad (9-90)$$

hidroliza putînd fi împinsă pînă la formarea $H[Au(OH)_4]$. De asemenea se combină cu halogenurile metalelor alcaline spre a rezulta săruri de tipul: $M^I[AuF_4]$ galben-lămîie; $M^I[AuCl_4]$ portocalii, higroscopice; $M^I[AuBr_4]$ roşii solubile în apă şi $M^I[AuI_4]$ negre strălucitoare.

Prin încălzire, trihalogenurile de aur se descompun în monohalogenuri, iar la temperaturi superioare disociază în elemente:

$$AuCl_3 \xrightleftharpoons{175^\circ C} AuCl + Cl_2 \qquad (9-91)$$

$$AuCl_3 \xrightleftharpoons{288^\circ C} Au + 3/2Cl_2 \qquad (9-92)$$

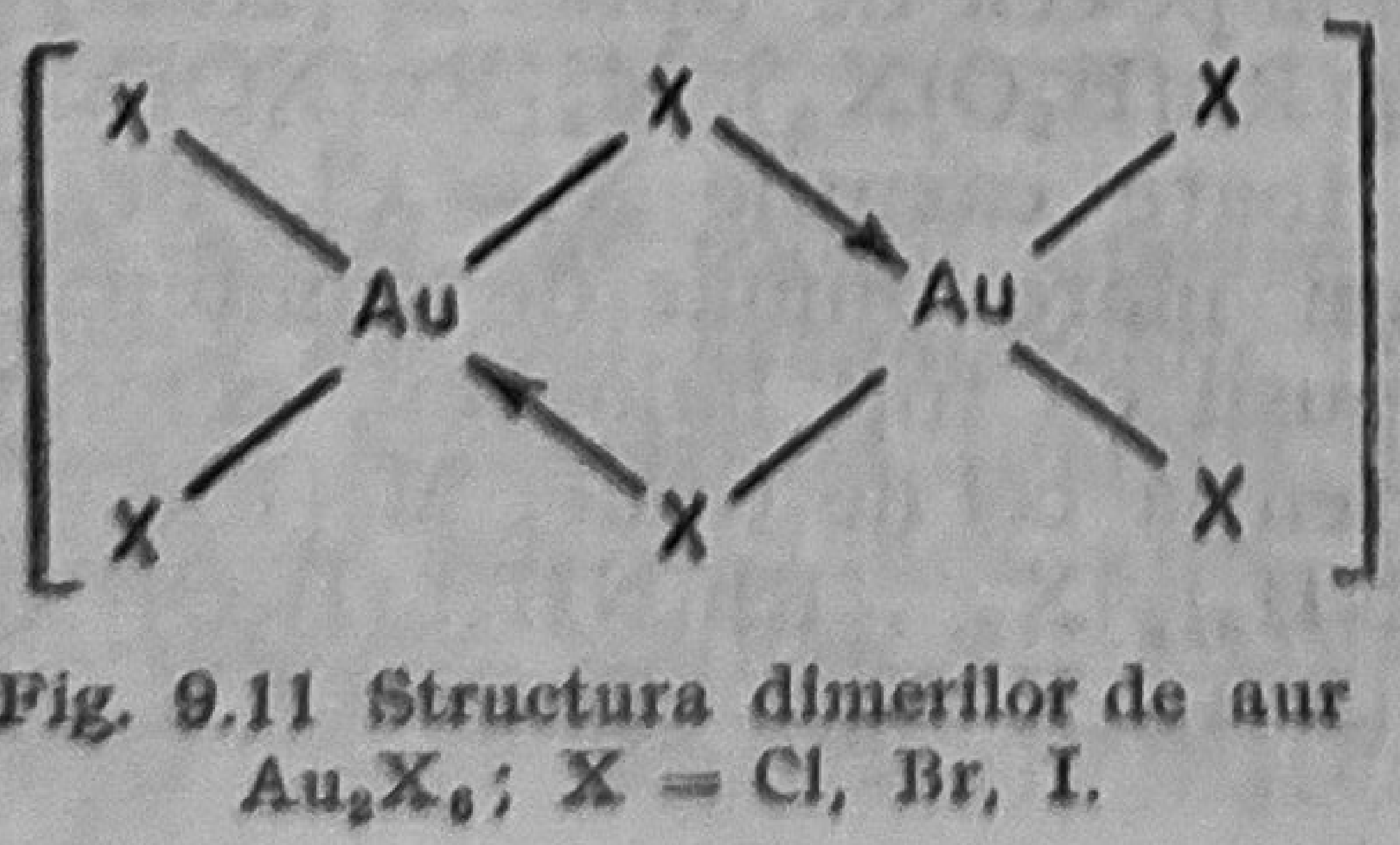


Fig. 9.11 Structura dimerilor de aur Au_2X_6; $X = Cl$, Br, I.

Trihalogenurile de aur se reduc ușor cu H_2O_2 în mediu alcalin, cu acid sulfuros, $FeCl_2$, $SnCl_2$, etc, de exemplu:

$$2AuCl_3 + 3H_2O_2 + 6KOH = 2Au + 6KCl + 6H_2O + 3O_2 \tag{9-93}$$

$$2AuCl_3 + 3H_2SO_3 + 3H_2O = 2Au + 3H_2SO_4 + 6HCl \tag{9-94}$$

$$AuCl_3 + 3FeCl_2 = Au + 3FeCl_3 \tag{9-95}$$

9.4.5. HALOGENURI DE TIP MX_4

Dintre metalele tranziționale, Ln, Th, U, Np, Pu, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Ru, Rh, Os, Ir, Pd și Pt formează tetrahalogenuri.

Tetrahalogenurile lantanidelor și actinidelor. O parte din lantanide și anume Ce, Pr, Nd, Tb și Dy generează și compuși halogenați de tipul MX_4. Singura tetrahalogenură cunoscută la ceriu, este $CeF_4 \cdot H_2O$, pulbere amorfă, albă, care prin încălzire se descompune, insolubilă în apă și acizi. Totodată s-a sintetizat *acidul hexacloroceric* (IV) $H_2[CeCl_6]$ și sărurile lui.

Tetrahalogenurile de Pr, Nd, Tb și Dy, stabile numai în stare solidă, au caracter mai oxidant ca CeF_4. În grupa actinidelor de la toriu la curiu, seria tetrahalogenurilor este completă numai în cazul tetrafluorurilor, în rest tetraclorurile și tetrabromurile se cunosc pînă la neptuniu iar tetraiodurile pînă la uraniu (v. cap. 14).

Elementele din subgrupa titanului, formează toată seria halogenurilor de tipul MX_4, compuși foarte asemănători cu cei de germaniu substanțe pulverulente sau cristaline (tabela 9—23). Tetrahalogenurile de titan:

Tabela 9—23

Tetrahalogenurile metalelor din subgrupa titanului

Compusul	*Structură, aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Structură, aspect, culoare, caracteristici*
Fluoruri		*Bromuri*	
TiF_4	Pulbere, albă, incoloră, $D = 2,79$, *p.t.* = 327 °C, sublimează la 284 °C	$TiBr_4$	Cubică (moleculară), galben-portocalie, delicvescentă, $D = 3,25$, *p.t.* = 39 °C
ZrF_4	Monoclină, incoloră, $D = 4,43$, sublimează la 908 °C	$ZrBr_4$	Cristale, albă-incoloră, foarte higroscopică, sublimează 357 °C
HfF_4	Monoclină, incoloră, $D = 7,13$, *p.t.* = 927 °C	$HfBr_4$	Cristale, incoloră, sublimează la 322 °C
Cloruri		*Ioduri*	
$TiCl_4$	Cubică (moleculară), lichid incolor, slab gălbui, $D = 1,7$, *p.s.* = −30 °C, distilă la 136,4 °C	TiI_4	Cubică (moleculară), roșie-neagră, metalic, *p.t.* = 150 °C
$ZrCl_4$	Cubică (moleculară), incoloră, albă-lucioasă, D=2,8, sublimează la 331 °C	ZrI_4	Cubică, albă-galbenă, sublimează la 431 °C
$HfCl_4$	Pulbere, albă-incoloră, sublimează la 317 °C	HfI_4	Cristale, galbenă, sublimează la 427 °C

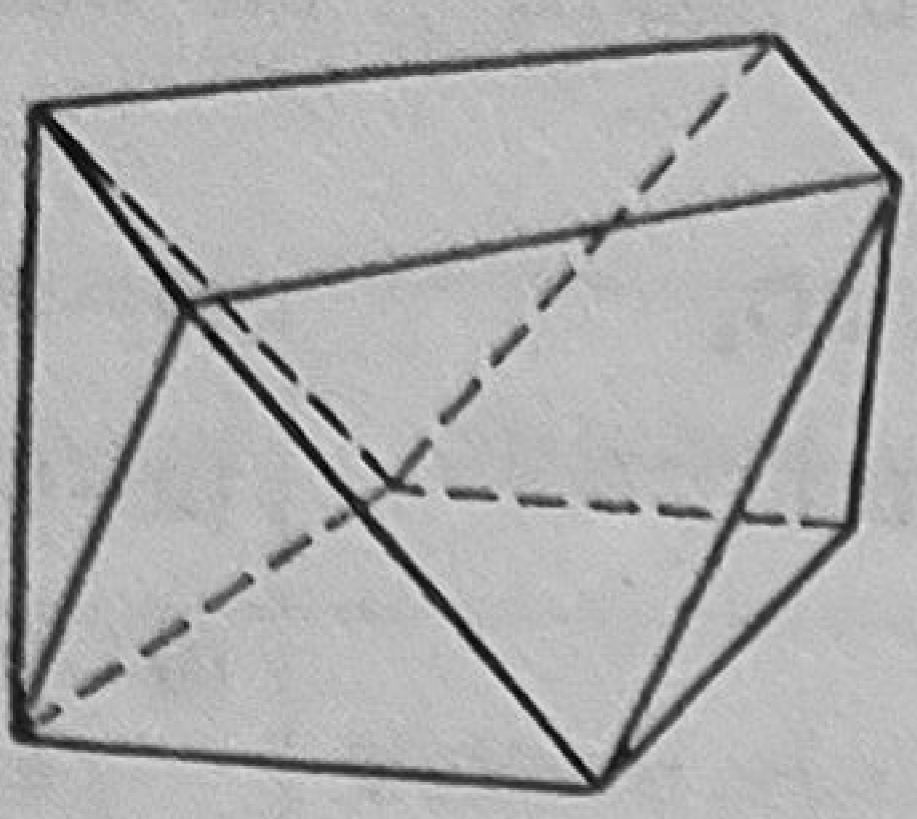


Fig. 9.12 Antiprismă pătratică.

$TiCl_4$, $TiBr_4$ și TiI_4 cu excepția tetrafluorurii și $ZrCl_4$, cristalizează în sistemul cubic sub formă de rețele moleculare, conținînd molecule tetraedrice (fig. 2—29), iar ZrF_4 și HfF_4 prezintă rețele monocline.

Lucrări recente, stabilesc că α-ZrF_4 și HfF_4 întocmai ca și tetrafluorurile unor lantanide (CeF_4, PrF_4, TbF_4, DyF_4) și actinide (ThF_4, PaF_4, UF_4, NpF_4, PuF_4, AmF_4 și CmF_4) formează rețele cu coordinanță opt de tip antiprismatic.

Menționăm că *antiprisma pătratică* ia naștere prin deformarea unui cub și anume, prin răsucirea reciprocă cu 45° a două fețe opuse. Prin aceasta rezultă două fețe pătratice opuse și opt fețe triunghiulare conturate prin 16 muchii (fig. 9—12). Hibridizarea admisă pentru antiprisma pătratică este de tip d^4sp^3, orbitalul d_{z^2} cel mai stabil, rămînînd pur.

Trihidratul tetrafluorurii de zirconiu $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ este un compus dimer, rezultat prin unirea a doi atomi de fluor în punte, cu structură *dodecaedrică înlănțuită* (fig. 9—13). Practic formula lui se poate scrie: $[(H_2O)_3F_3ZrF_2ZrF_3(H_2O)_3]$. Spre deosebire de acesta, trihidratul tetrafluorurii de hafniu $HfF_4 \cdot 4H_2O$ prezintă o structură sub formă de *lanțuri antiprismatice* unite prin punți de fluor (fig. 9—14). Într-o astfel de structură, vîrfurile libere sînt ocupate alternativ prin doi atomi de fluor și două molecule de apă, cea de-a treia moleculă de apă, nefiind coordinată la hafniu, unește lanțurile prin legături de hidrogen. Tetraiodurile de toriu și protactiniu ThI_4 și PaI_4 se remarcă printr-o structură antiprismatică deformată, dispusă în straturi de antiprisme, care asigură atomului metalic o coordinanță opt.

Multe săruri *hexafluoroanionice*, cum sînt: K_2ZrF_6, K_2HfF_6, $(NH_4)_2CeF_6$, $RbPaF_6$ și Rb_2UF_6, prin înlănțuire, realizează coordinanță opt, dar de tip dodecaedric (fig. 9—13) prin punți constituite din cîte patru atomi de fluor. Amintim că *dodecaedrul trigonal*, rezultă prin deformarea unui cub, cele șase fețe pătratice, transformîndu-se în 12 fețe triunghiulare echilaterale (fig. 7—2b).

Astfel de lanțuri întîlnim la toriu $(ThF_6)_n^{2n-}$ și la alte actinide $(AnF_6)_n^{2n-}$; An = Np, Pu, Am, Cm. Compușii de uraniu: γ-Na_2UF_6 și α-K_2UF_6 au simetrie de tip CaF_2.

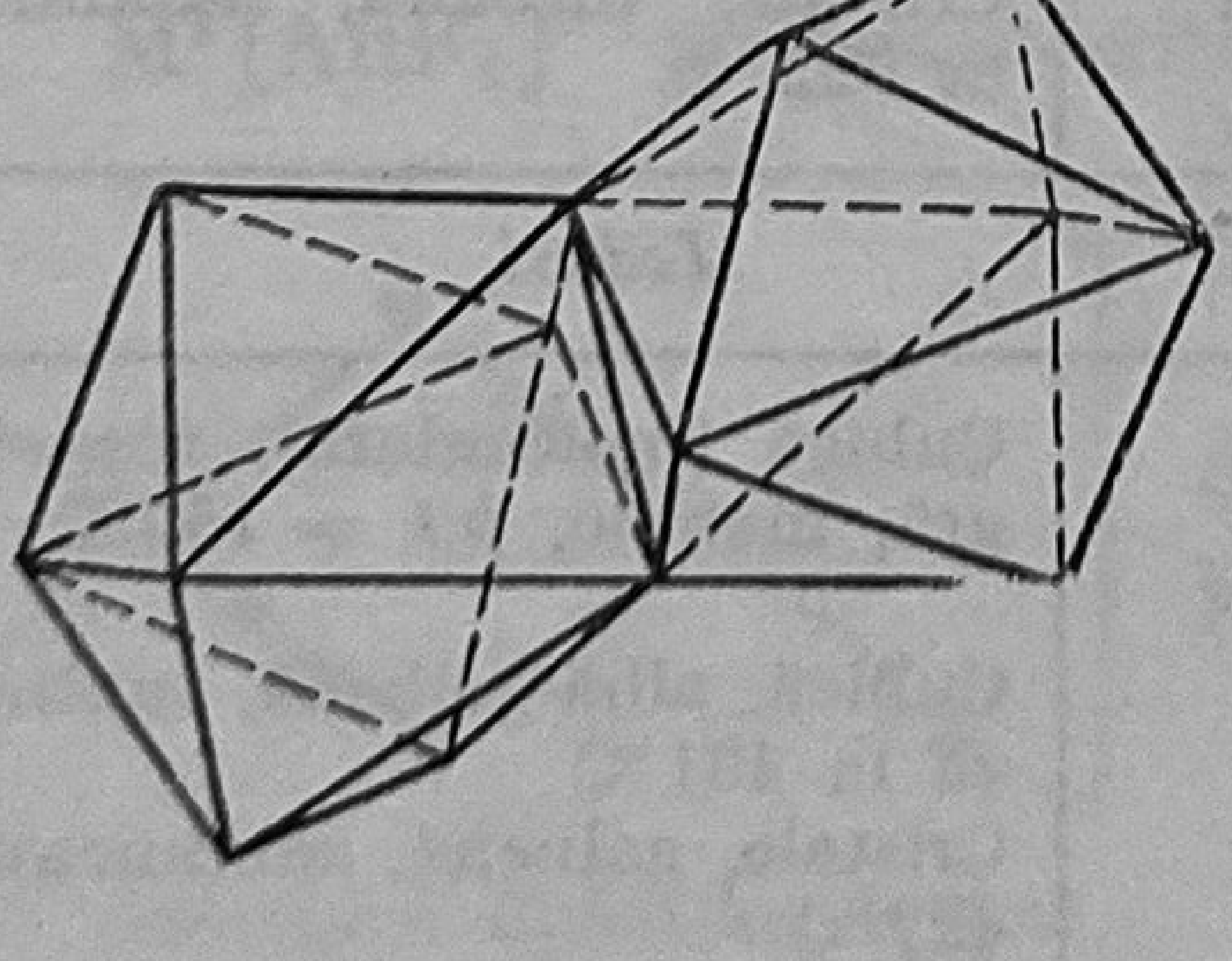


Fig. 9.13 Dodecaedrii înlănțuiți.

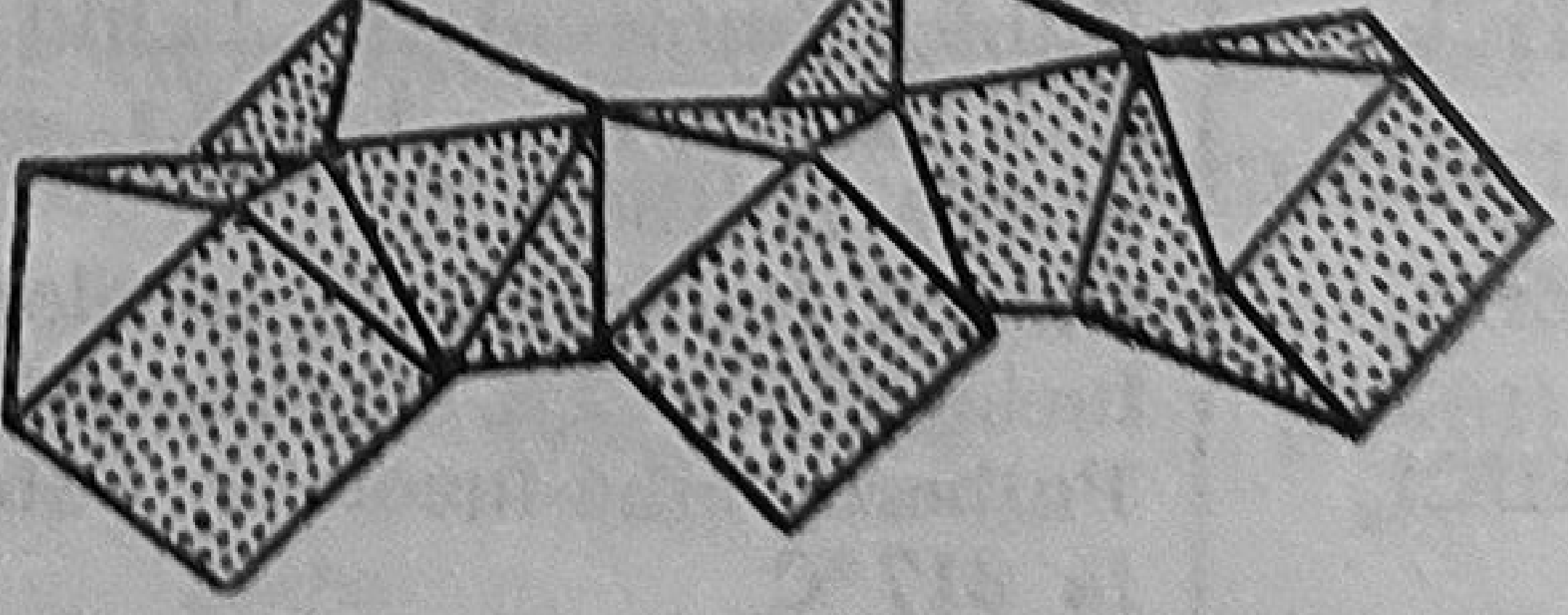


Fig. 9.14 Lanțuri de antiprisme.

Octafluorocomplecşii de tipul: $M^I_4UF_8$; $M^I = Tl, NH_4$; $(NH_4)_4NpF_8$ şi $M^I_4PuF_8$; $M = Li, NH_4$, au octacoordinanţă antiprismatică, pe cînd cei de Na_3NpF_8, Na_2UF_8 şi Na_2NpF_8 octacoordinanţă de tip CaF_2.

Culoarea tetrahalogenurilor din subgrupa titanului este alb-incoloră, cu excepţia $TiBr_4$, ZrI_4, HfI_4 galbene şi TiI_4 roşie-brună. Tetraclorura de titan este un lichid incolor sau slab-gălbui, cu punctul de solidificare $-24,8$ °C, foarte refrigerent, cu miros înţepător, ce fumegă în aer. Distilă fără descompunere şi nu conduce curentul electric, din cauza legăturilor covalente Ti-Cl, avînd proprietatea de a se dizolva în solvenţi nepolari. Tetrabromurile de titan şi zirconiu, sînt foarte higroscopice. Majoritatea tetrahalogenurilor din această subgrupă sublimează între 284° şi 908 °C, iar prin tratare cu apă, hidrolizează rezultînd *oxihalogenuri* de tipul MOX_2:

$$MX_4 + H_2O \rightleftharpoons MOX_2 + 2HX \tag{9-96}$$

Oxihalogenurile cristalizează cu opt molecule de apă: $ZrOX_2 \cdot 8H_2O$; $X = Cl, Br, I$ şi $HfOX_2 \cdot 8H_2O$; $X = Cl, Br$ cu excepţia $ZrOF_2 \cdot 2H_2O$.

În realitate, sărurile bazice de zirconil şi hafnil nu sînt oxo-săruri, ci *tetrameri ciclici* cu aranjament antiprismatic: $(ZrOX_2 \cdot 8H_2O)_4$ şi $(HfOX_2 \cdot 8H_2O)_4$; $X = Cl, Br$ care pot fi scrişi sub forma: $[Zr(OH)_2(H_2O)_4]_4X_8 \cdot 12H_2O$ şi $[Hf(OH)_2(H_2O)_4]_4X_8 \cdot 12H_2O$.

În aceşti compuşi, patru antiprisme se leagă prin cîte două muchii opuse, rolul de punţi fiind îndeplinit de grupele OH care ocupă vîrfurile comune, lăsînd între ele un gol cubic (fig. 9–14). În celelalte vîrfuri ale antiprismelor care nu sînt comune, se găsesc fixate molecule de apă.

La cald, tetrafluorurile separă acizi în contact cu apa, de tipul $H_2[MOF_4]$ substanţe cristaline:

$$MF_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2[MOF_4] \tag{9-97}$$

Dintre ei sînt binecunoscuţi: $H_2[TiOF_4]$; $H_2[ZrOF_4] \cdot 2H_2O$ şi $H_2[HfOF_4] \cdot 2\,H_2O$. În cazul titanului, hidroliza poate merge pînă la H_4TiO_4 sau H_2TiO_3:

$$TiCl_4 + 3H_2O \rightleftharpoons H_2TiO_3 + 4HCl \tag{9-98}$$

$$TiCl_4 + 4H_2O \rightleftharpoons H_4TiO_4 + 4HCl \tag{9-99}$$

Tetrahalogenurile metalelor din subgrupa vanadiului, se cunosc toate cu excepţia fluorurilor de niobiu şi tantal. În tabela 9–24 se descriu o parte din aceste combinaţii.

Tabela 9–24

Tetrahalogenuri de vanadiu, niobiu şi tantal

Compusul	*Aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Aspect, culoare, caracteristici*
VF_4	Pulbere, galben-brună, higroscopică, $D = 2,97$	$NbCl_4$	Acicular, negru-brun, sublimează, la cald disproporţionează
VCl_4	Lichid uleios, roşu-brun, $D = 1,82$, *p.s.* = -26 °C	$NbBr_4$	Neagră-brună
VBr_4	Nestabil, se descompune la -20 °C	NbI_4	Neagră-brună
		$TaCl_4$	Solid, verde, $D = 3,57$, distilă la 250 °C în vid, cu apa disproporţionează

Tetrafluorura de vanadiu VF_4, este o pulbere galbenă-brună, higroscopică, capabilă să disproporţioneze în VF_3 şi VF_5 prin încălzire la 325°C în atmosferă de azot. Sub acţiunea apei hidrolizează trecînd în difluorură de vanadil (oxifluorură de vanadiu), colorînd soluţiile apoase în albastru.

Dintre combinaţiile vanadiului (IV), tetraclorura VCl_4 este cea mai stabilă şi în condiţii normale se prezintă sub forma unui lichid uleios roşu-brun ce fumegă în aer, iar peste punctul de fierbere (154°C) se descompune trecînd în VCl_3 şi clor. În contact cu apa hidrolizează puternic trecînd în diclorură de vanadil $VOCl_2$ ce colorează soluţiile apoase în albastru. Tetrabromura de vanadiu VBr_4 este o combinaţie foarte nestabilă ce se descompune peste −20°C în VBr_2 şi brom. Pînă în prezent nu a fost preparată tetraiodura.

La vanadiu se cunosc *oxihalogenurile de vanadil* VOX_2 cu toţi halogenii, substanţe solide cu aspect de pulbere galbenă (VOF_2), plăci verzi delicvescente ($VOCl_2$), pulbere galben-brună delicvescentă ($VOBr_2$) sau cristale albastre ($VOI_2 \cdot 4{,}5H_2O$). Totodată subliniem posibilitatea obţinerii de *oxifluorosăruri* de tipul $M_2^I[VOF_4]$ şi $M_3^I[VOF_5]$ prin tratarea VF_4 cu soluţii apoase ale unor fluoruri metalice.

Tetraclorura de niobiu $NbCl_4$, cristale aciculare negre-brune, sublimabile, stabile în aer uscat se descompun în aer umed iar la încălzire disproporţionează trecînd în $NbCl_3$ şi $NbCl_5$:

$$2NbCl_4 \rightleftharpoons NbCl_3 + NbCl_5 \qquad (9-100)$$

Solubile în apă, colorează soluţiile concentrate în albastru-indigo, care prin diluare devin verzi pînă la brun. Se cunosc bromura $NbBr_4$ şi iodura NbI_4. Structural, tetrahalogenurile de niobiu constau din lanţuri în cadrul cărora atomii de Nb se unesc atît prin legături M-M cît şi prin punţi formate din doi atomi de halogen, în aşa fel, încît fiecare atom de Nb este coordinat octaedric de atomii de halogen, doi dintre ei provenind de la unităţile vecine.

Tetraclorura de tantal $TaCl_4$, substanţă solidă verde, distilă la 250°C în vid iar cu apa disproporţionează trecînd în $TaCl_3$ şi $Ta_2O_5 \cdot 5H_2O$. Sub acţiunea hidroxizilor alcalini se transformă în Na_3TaO_4. La tantal se cunosc *oxihalogenuri* de tipul $TaOX_2$; X = Cl, Br, I.

Tabela 9–25

Tetrahalogenuri de crom, molibden şi wolfram

Compusul	*Aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Aspect, culoare, caracteristici*
CrF_4	Amorf, brună, delicvescent, *D* = 2,9, *p.t.* = 277°C	WF_4	Solid, brun-roşietic, higroscopic, se descompune la 800°C
$CrCl_4$	Gaz, galbenă, *p.l.* = −80°C	WCl_4	Cristale, cenuşie, delicvescent, *D* = 4,62, se descompune la 475°C
$MoCl_4$	Pudră, brună, delicvescentă, sublimează la 317°C		
$MoBr_4$	Ace strălucitoare, negre, delicvescente, volatil, se descompune la 337°C	WI_4	Cristale negre, *D* = 5,2, la cald se descompune

Tetrahalogenurile metalelor din subgrupa cromului. Spre deosebire de tetraclorura de crom $CrCl_4$ gaz galben (tabela 9—25), celelalte tetrahalogenuri sînt substanțe amorfe sau cristaline, colorate de la brun la negru, delicvescente sau higroscopice cu excepția WI_4 și cu tendință de a sublima (CrF_4, $MoCl_4$). La cald se reduc ușor în atmosferă de hidrogen, iar prin încălzire lentă disociază:

$$CrCl_4 \rightleftharpoons CrCl_3 + 1/2\ Cl_2 \qquad (9-101)$$

$$MoBr_4 \rightleftharpoons MoBr_3 + 1/2\ Br_2 \qquad (9-102)$$

La temperaturi înalte se descompun în elemente. Tetraclorura de molibden $MoCl_4$ este ușor sensibilă în aer, lumină și umezeală. La fel tetraclorura de wolfram WCl_4 se alterează lent în aer. Toate hidrolizează cu apa trecînd în *oxihalogenuri*, în cazul molibdenului de tipul MoO_2X_2 iar în cazul cromului, hidroliza are loc conform reacției:

$$3CrX_4 + 3\,H_2O = 2CrX_3 + CrO_3 + 6HX \qquad (9-103)$$

Tetrahalogenurile metalelor din subgrupa manganului. Dintre halogenurile de tip MnX_4, nu se cunosc decît tetrafluorura de mangan MnF_4, care există numai în soluție și tetraclorura $MnCl_4$, cristale instabile, ușor fuzibile, la cald trecînd în picături verzi. La $-10\,°C$ $MnCl_4$ se descompune în $MnCl_2$ și Cl_2, iar în apă hidrolizează la $MnO_2 \cdot nH_2O$ (tabela 9—26). Acidocomplecșii de tipul $M^I[MnX_5]$ și $M^I_2[MnX_6]$; X = F, Cl, au o stabilitate mai mare decît tetrahalogenurile de mangan.

Tabela 9—26

Tetrahalogenuri de mangan, tehnețiu și reniu

Compusul	*Aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Aspect, culoare, caracteristici*
MnF_4	Există numai în soluție	ReF_4	Solid, albastru, $D = 5{,}38$, *p.t.* = = 124,5 °C
$MnCl_4$	Cristale instabile	Re_3Cl_{12}	Neagră, *p.f.* = 500 °C
$TcCl_4$	Cristale roșii	$ReBr_4$	Amorf, roșu-incolor
		ReI_4	Amorf, negru, higroscopic

La tehnețiu (IV) se cunoaște $TcCl_4$, cristale roșii, disociabile la cald.

Tetrahalogenurile de reniu sînt mai stabile decît cele de mangan, de altfel starea de oxidare (IV) fiind caracteristică și urmînd ca stabilitate după cea heptavalentă a tehnețiului, în care se transformă cu ușurință. Tetrahalogenurile de reniu, sînt colorate în albastru (ReF_4) la roșu-închis ($ReBr_4$) și negru (ReI_4), tetraclorura formînd un trimer Re_3Cl_{12} din clasa clusterilor de culoare neagră. Dintre ele ReF_4 distilă la 500 °C iar ReI_4 este higroscopică. Cu apa hidrolizează trecînd în $ReO_2 \cdot 2H_2O$, iar cu halogenurile alcaline trec în *hexahalogenorenați* de tipul: $M^I_2[ReX_6]$; X = = F, Cl, Br, I intens colorați, care prin încălzire disproporționează:

$$5Re(IV) \rightleftharpoons 3Re(II) + 2Re(VII) \qquad (9-104)$$

sau se descompun la încălzire puternică în:

$$M^I_2[ReX_6] \rightleftharpoons Re + 2M^IX + 2X_2 \qquad (9-105)$$

Tetrahalogenurile elementelor platinice. Elementele platinice în starea de oxidare (IV) au o tendință așa de mare de a forma combinații complexe, încît paladiul de exemplu nici nu poate constitui tetrahalogenuri simple (tabela 9—27). Ruteniul și rodiul la care în general există puține combinații tetravalente, cu halogenii formează numai tetrafluoruri și tetracloruri, substanțe cristaline, colorate în roșu sau brun, solubile în apă, iar prin tratare cu halogenuri alcaline, dau *acidocomplecși* de forma: $\mathrm{M_2^I[RuF_6]}$; $\mathrm{M_2^I[RuCl_6]}$; $\mathrm{M_2^I[RuBr_6]}$; $\mathrm{M_2^I[RhF_6]}$ și $\mathrm{M_2^I[RhCl_6]}$.

Tabela 9—27

Tetrahalogenuri ale metalelor platinice

Compusul	*Aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Aspect, culoare, caracteristici*
RuF_4	Roșie-brună, sublimează la 550 °C	$IrCl_4$	Pulbere amorfă, brună-închis, higroscopică, se descompune la încălzire
OsF_4	Pulbere brună	$PtCl_4$	Cristale, brună-roșie, $D = 2,43$, higroscopice, se descompune la 370 °C
IrF_4	Lichid, uleios, galben, se descompune în aer	$IrBr_4$	Cristale, albastră, delicvescent, se descompune la încălzire
PtF_4	Cristale, galbenă-roșie, delicvescentă, se descompune la 700 °C	$PtBr_4$	Pulbere brună-închis, $D = 5,69$, se descompune la 180 °C
$RuCl_4 \cdot 5H_2O$	Cristale, brună, higroscopic	IrI_4	Solid, neagră, se descompune la 100 °C
$OsCl_4$	Acicular, roșie-brună, sublimează	PtI_4	Pulbere amorfă, brună-închis, $D = 6,06$, se descompune la 370 °C

Osmiul, iridiul și platina, elemente cu numeroase combinații tetravalente stabile, formează întreaga serie de tetrahalogenuri, substanțe pulverulente sau cristaline, colorate în roșu-brun sau brun-închis, cu excepția IrF_4 lichid uleios galben, $IrBr_4$ cristale albastre și IrI_4 pulbere neagră. $IrCl_4$, $IrBr_4$ și $PdCl_4$ sînt higroscopice, ușor solubile în apă, hidrolizabile, spre deosebire de $OsCl_4$ și IrI_4 greu solubile în apă:

$$IrF_4 + 4\,H_2O \rightleftharpoons Ir(OH)_4 + 4\,HF \qquad (9-106)$$

Din soluții apoase $PtCl_4$ separă cristale de $H_2[Pt(OH)_2Cl_4]$. Prin încălzire la temperaturi între 100°—370 °C se descompun în MX_2 și X_2 sau în elemente, de exemplu:

$$PtCl_4 \xrightleftharpoons{370\,^\circ C} PtCl_2 + Cl_2 \qquad (9-107)$$

$$PtI_4 \xrightleftharpoons{370\,^\circ C} Pt + 2I_2 \qquad (9-108)$$

Elementele platinice în starea de oxidare (IV) dau naștere la numeroase combinații complexe din clasa *acidosărurilor* de tipul: $\mathrm{M_2^I[MX_6]}$ dintre care cele mai importante sînt trecute în tabela 9—28.

Tabela 9–28

Exemple de combinații complexe de platină, rodiu și osmiu în starea de oxidare (IV)

Complexul	*Structură, culoare, caracteristici*
$H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$	Galbenă-brună, solubil în apă, alcool și eter
$(NH_4)_2[PtCl_6]$	Cubică, galbenă, greu solubil în apă și alcool
$Ba[PtCl_6]\cdot 6H_2O$	Rombică, portocalie, galbenă, solubil în apă, insolubil în alcool
$Cs_2[PtCl_6]$	Cubică, galbenă, greu solubil în apă și alcool, se descompune la cald
$K_2[PtCl_6]$	Cubică, galbenă, greu solubil în apă și alcool, se descompune la 250°C
$Rb_2[PtCl_6]$	Cubică, galbenă, greu solubil în apă și alcool, se descompune la încălzire
$Na_2[PtCl_6]$	Triclină, galbenă-roșie, solubil în apă și alcool
$(NH_4)_2[PtBr_6]$	Cubică, roșie-brună, greu solubil în apă, se descompune la 145° C
$K_2[PtBr_6]$	Cubică, roșie-brună, greu solubil în apă și alcool, se descompune la 400°C
$Na_2[PtBr_6]$	Triclină, roșie-închis, solubil în apă, se descompune la 150°C
$Na_2[RhCl_6]$	Triclină, roșie, solubil în apă, se descompune < 650°C
$K_2[OsCl_6]$	Cubică, roșie, greu solubil în apă

9.4.6. HALOGENURI DE TIP MX_5

În această grupă se încadrează pentahalogenurile de V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ru și Os.

Pentahalogenurile elementelor din subgrupa vanadiului. În starea de oxidare (V), vanadiul formează numai pentafluorura VF_5, lichid în condiții normale, destul de agresiv, putînd ataca sticla și porțelanul, în aer umed trecînd în *oxifluorură* VOF_3. (tabela 9–29). Este ușor solubilă în apă și alcool, pe care le colorează în galben, hidrolizînd la pentaoxid:

$$2VF_5 + 5H_2O \rightleftharpoons V_2O_5 + 10HF \qquad (9-109)$$

Tabela 9–29

Pentahalogenuri de vanadiu, niobiu și tantal

Compusul	*Structură, aspect, culoare caracteristici*	*Compusul*	*Structură, aspect, culoare, caracteristici*
	Fluoruri		*Bromuri*
VF_5	Lichid la temperatura camerei	—	
NbF_5	Monoclină, incolor, $D = 3{,}29$ higroscopic, $p.t. = 72\,°C$	$NbBr_5$	Prisme, roșie-purpurie, $p.t. = 150\,°C$, higroscopic
TaF_5	Tetragonală, incolor, $D = 4{,}74$ higroscopic, $p.t. = 96{,}8\,°C$	$TaBr_5$	Lamelar, galbenă, $D = 4{,}67$, higroscopic, $p.t. = 240\,°C$
	Cloruri		*Ioduri*
$NbCl_5$	Trigonală, galbenă, $D = 2{,}75$ delicvescent, $p.t. = 194\,°C$	NbI_5	Solid, galbenă
$TaCl_5$	Hexagonală, galbenă, $D = 3{,}68$ $p.t. = 221\,°C$	TaI_5	Lamelar, brună-închis

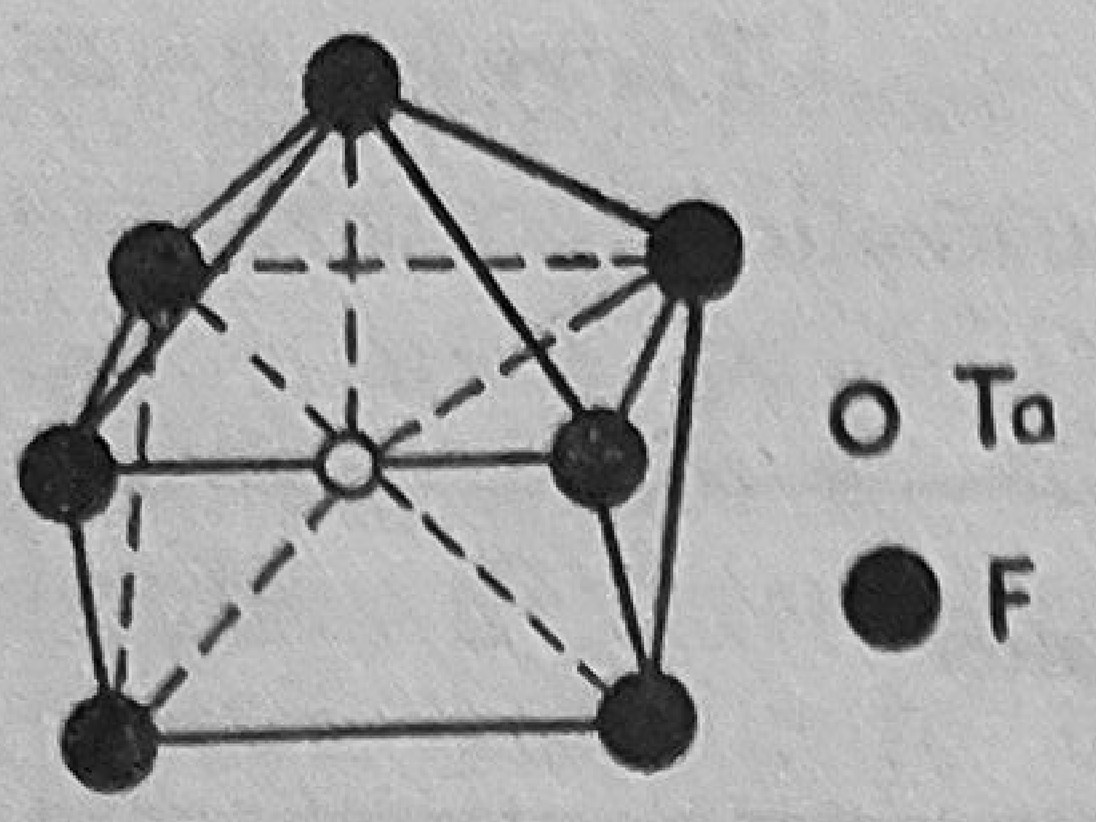


Fig. 9.15 Structura ionului $[TaF_7]^{2-}$.

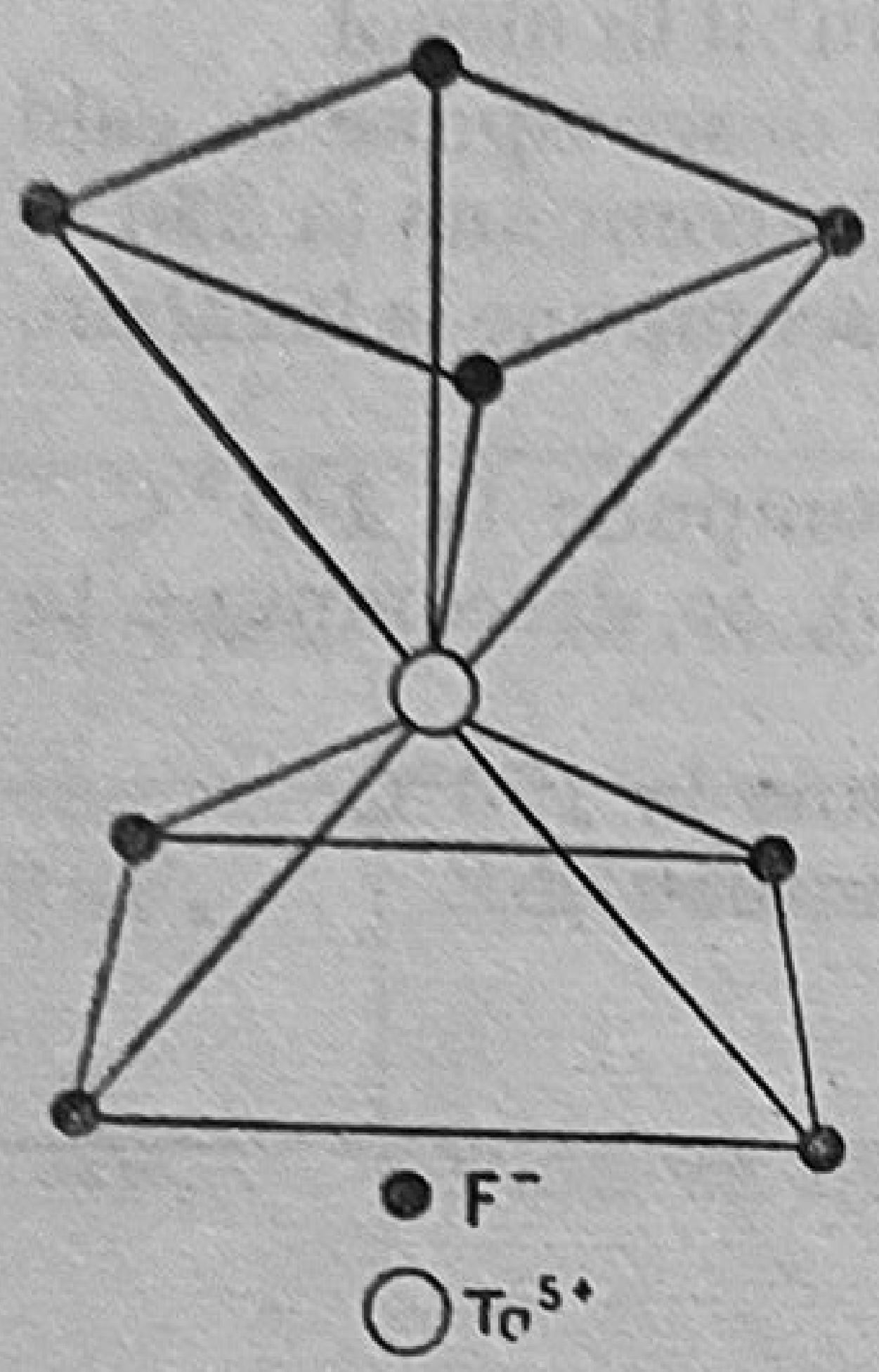


Fig. 9.16 Structura ionului $[TaF_8]^{3-}$.

Sub acțiunea fluorurilor alcaline se transformă în *fluorosăruri* de tipul: $M^I[VF_6]$. Cu excepția iodului, vanadiul formează *oxihalogenuri* cu restul halogenilor de tipul VOX_3; ($X = F$, Cl, Br), lichide colorate în galben ($VOCl_3$) sau roșu-brun ($VOBr_3$) numai VOF_3 fiind substanță solidă galbenă. Toate oxihalogenurile sînt higroscopice, conțin legături covalente, iar cu apa hidrolizează:

$$2VOX_3 + 3H_2O \rightleftharpoons V_2O_5 + 6HX \qquad (9-110)$$

Niobiul și tantalul, generează toate pentahalogenurile de tip NbX_5 și TaX_5, substanțe colorate în galben cu excepția pentafluorurilor, incolore, a $NbBr_5$ roșie-purpurie și a TaI_5 brun-închis. Pentafluorurile și pentabromurile sînt higroscopice, iar pentafluorurile cristaline prezintă birefringență. Pentahalogenurile de niobiu și tantal, hidrolizează cu apa trecînd în *pentaoxizi hidratați*: $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ și $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$:

$$2TaX_5 + 5H_2O \rightleftharpoons Ta_2O_5 + 10HX \qquad (9-111)$$

iar pentafluorurile reacționează cu fluorurile alcaline, rezultînd *fluorosăruri complexe* cu număr de coordinare 6 sau 7 de tipul: $M^I[NbF_6]$, $M^I[TaF_6]$, $M^I_2[NbF_7]$, $M^I_2[TaF_7]$, în cazul tantalului fiind posibile chiar *fluorosăruri cu număr de coordinare 8 de tipul*: $M^I_3[TaF_8]$. În figura 9–15 se dă structura ionului de $[TaF_7]^{2-}$, iar în figura 9–16 a ionului $[TaF_8]^{3-}$. Niobiul și tantalul, de asemenea, formează *oxihalogenuri* de tipul $NbOX_3$ și $TaOX_3$; ($X = F$, Cl, Br) cu toți halogenii în afară de iod, substanțe solide incolore sau galbene (bromurile), care în contact cu apa hidrolizează transformîndu-se în pentaoxizi:

$$2MOX_3 + 3H_2O \rightleftharpoons M_2O_5 + 6HX;\ M = Nb,\ Ta \text{ iar } X = F,\ Cl,\ Br. \qquad (9-112)$$

Pentahalogenurile metalelor din grupa cromului. Cromul formează o singură pentahalogenură CrF_5, substanță solidă de culoare roșie, ce sublimează la 100°C. La molibden se cunosc două pentahalogenuri: pentafluorura de molibden MoF_5 substanță solidă de culoare verde-măslinie și pentaclorura de molibden $MoCl_5$, cristale negre (tabela 9–30). Wolframul este prezent prin pentaclorura WCl_5 și pentabromura WBr_5 cristale

Tabela 9–30

Pentahalogenuri de crom, molibden și wolfram

Compusul	*Aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Aspect, culoare, caracteristici*
CrF_5	Solid, roșie, sublimează la 1000°C	WCl_5	Neagră, delicvescent, $D = 3{,}87$ *p.t.* = 248°C
MoF_5	Solid, verde-măsliniu, *p.t.* = 77°C	WBr_5	Acicular, brună-neagră, *p.t.* = = 295°C higroscopic
$MoCl_5$	Cristale negre, delicvescent, $D =$ = 2,92, distilă, *p.t.* = 199°C		

aciculare verzi sau brun-negre. Pentaclorura de molibden $MoCl_5$ are structură dipiramidală cu baza triunghiulară, în care molibdenul este atom central, iar în vîrfuri se află cei cinci atomi de clor (fig. 9—17). Pentaclorurile și pentabromurile sînt substanțe higroscopice, iar pentaclorura de molibden este paramagnetică și la cald distilă. Toate pentahalogenurile din subgrupa cromului se descompun hidrolitic în aer umed sau la tratare cu apa, conform reacției generale:

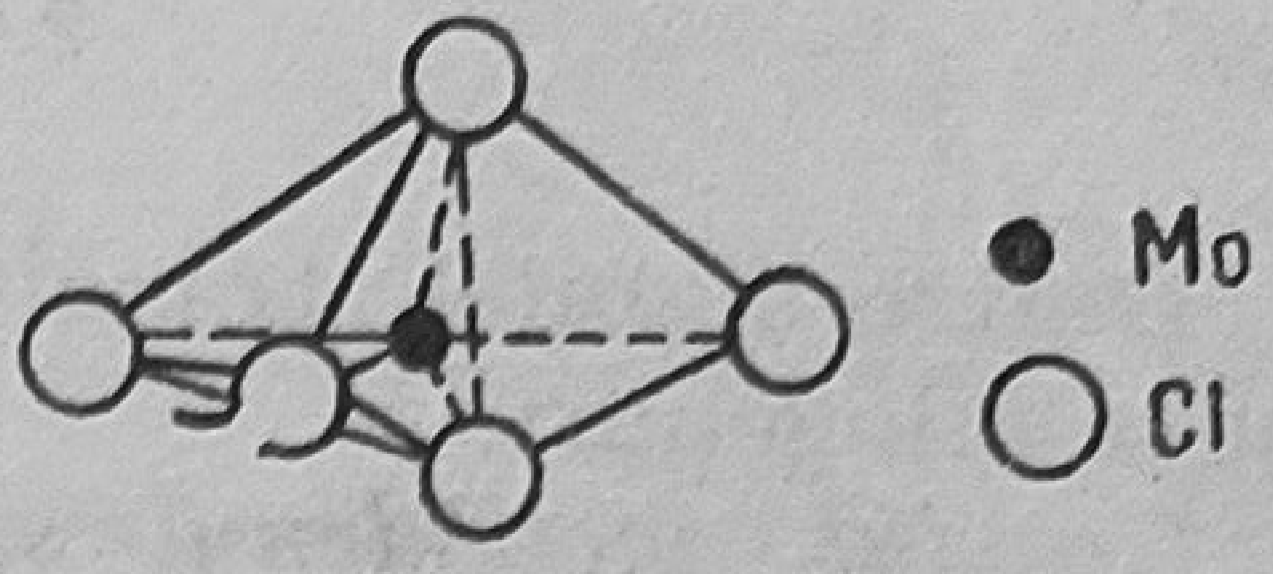


Fig. 9.17 Structura $MoCl_5$.

$$MX_5 + H_2O \rightleftharpoons MOX_3 + 2HX \qquad (9-113)$$

Prin încălzire în atmosferă de gaz inert disociază în MX_3 și X_2:

$$MX_5 \rightleftharpoons MX_3 + X_2 \qquad (9-114)$$

iar în atmosferă de hidrogen molecular se reduc la MX_3 sau la metal:

$$MX_5 + H_2 \xrightleftharpoons{250°C} MX_3 + 2HX \qquad (9-115)$$

$$MX_5 + 5/2H_2 \xrightleftharpoons{900°C} M + 5HX$$

Dacă încălzirea se face pînă se atinge temperatura de topire, ele trec în lichide galbene (MoF_5) sau negre ($MoCl_5$).

Metalele din grupa cromului formează *oxihalogenuri* de tipul: $M^I[CrOF_4]$, $M^I_2[CrOCl_5]$, $M^I_2[MoOCl_5]$, $M^I_2[MoOBr_5]$, $M^I_2[WOCl_5]$, $M^I[WOCl_4]$, $M^I_2[WOBr_5]$, $M^I[WOBr_4]$ care în contact cu apa hidrolizează.

Pentahalogenurile metalelor din subgrupa manganului

Manganul și tehnețiul, elemente cunoscute printr-o tendință scăzută de a forma combinații în starea de oxidare (V), nu dau pentahalogenuri, în schimb, la mangan s-au izolat compuși de tipul $M^I[MnF_6]$; M^I = Na, K, cristale galbene, ușor hidrolizabile.

În cazul reniului s-au sintetizat derivații cu fluor, clor și brom, colorați în verde-gălbui, negru, respectiv alb-verzui. Pentaclorura de reniu $ReCl_5$ și pentabromura de reniu $ReBr_5$ distilă în atmosferă de azot, iar prin încălzire în aer disproporționează în compuși de Re(IV) și Re(VII):

$$3ReF_5 \rightleftharpoons 2ReF_4 + ReF_7 \qquad (9-116)$$

În contact cu apa se descompun hidrolitic după cum urmează:

$$3ReCl_5 + 8H_2O = 2ReO_2 + HReO_4 + 15HCl \qquad (9-117)$$

Dintre combinațiile complexe, menționăm pe cele de tipul: $M^I[ReF_6]$, iar dintre oxihalogenuri: $ReOF_3$, $K_2[ReOCl_5] \cdot H_2O$, etc.

Pentahalogenurile metalelor platinice. În starea de oxidare (V), la metalele platinice se cunosc numai două combinații cu halogenii și anume: RuF_5 și OsF_5, în realitate *tetrameri* $(RuF_5)_4$ și $(OsF_5)_4$ cu structuri de *cicluri octaatomice* unite prin punți de fluor (nu se leagă liniar).

RuF_5 se prezintă sub formă de cristale verzi-închise transparente. Cele două pentahalogenuri, se descompun sub acțiunea apei iar în prezența halogenurilor alcaline, trec în *acidocomplecși* de tipul: $M^I[RuF_6]$ și $M^I[OsF_6]$.

9.4.7. HALOGENURI DE TIPUL MX_6

Dintre metalele tranziţionale Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Ir şi Pt formează hexahalogenuri.

Cromul, molibdenul şi wolframul au o capacitate foarte diferită de a forma hexahalogenuri: astfel dacă la crom şi molibden nu se cunoaşte decît un singur reprezentant MoF_6, la wolfram s-au sintetizat compuşi cu toţi halogenii.

Hexafluorura de molibden MoF_6, cristale octaedrice incolore, se topesc la 17,5°C trecînd într-un lichid volatil ce fierbe la 36°C şi distilă în vid la 40°C. Cu apa se descompune hidrolitic:

$$MoF_6 + H_2O \rightleftharpoons MoOF_4 + 2HF \tag{9-118}$$

iar cu fluorurile alcaline trece în *fluoromolibdaţi cu număr de coordinare 8*, de tipul: $M^I_2[MoF_8]$; ($M^I = K$, Rb, Cs).

Hexafluorura de wolfram WF_6 este un gaz incolor ce poate fi lichefiat la 19,5°C şi solidificat la 2,5°C. Hexaclorura şi hexabromura de wolfram sînt substanţe cristaline, cubice colorate în albastru-violet, respectiv albastru-negru, uşor fuzibile şi volatile avînd proprietatea de a fumega în aer, iar cu apa se descompun:

$$WX_6 + H_2O \rightleftharpoons WOX_4 + 2HX \tag{9-119}$$

Hexafluorura de wolfram, atacă sticla şi metalele cu excepţia aurului şi platinei. *Oxihalogenurile de crom, molibden şi wolfram* cu fluorul, clorul şi bromul (tabela 9—31) sînt substanţe cristaline colorate divers, cu excepţia CrO_2F_2 gaz brun-roşietic şi a CrO_2Cl_2 lichid roşu-sînge, hidrolizînd în contact cu apa:

$$CrO_2X_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_2CrO_4 + 2HX \tag{9-120}$$

$$MoOF_4 + 3H_2O \rightleftharpoons H_2MoO_4 + 4HF \tag{9-121}$$

Tabela 9—31

Proprietăţile unor oxihalogenuri de crom şi molibden

Compusul	*Aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Aspect, culoare, caracteristici*
CrO_2F_2	Gaz, brun-roşietic, sublimează la 29,6°C	$MoOCl_4$	Cristale, verzi, delicvescent, sublimează la 100°C
CrO_2Cl_2	Lichid, roşu-sînge, se solidifică la −96,5°C	MoO_2F_2	Cristale, incolore, delicvescent, sublimează la 270°C
CrO_2Br_2	Cristale, roşii-brune, acicular, foarte higroscopic	MoO_2Cl_2	Cristale, albe-gălbui, sublimează
$M^I[CrO_3F]$	Cristale, roşii	MoO_2Br_2	Cristale, roşii-portocalii
$M^I[CrO_3Cl]$	Cristale, roşii-rubinii	$M^I_2[MoO_3F_2]$	Cristale aciculare, albe, delicvescent
$MoOF_4$	Cristale incolore, delicvescente	$H_3[MoO_3Br_3]$	

În starea de oxidare (VI) manganul fiind în general reprezentat printr-un număr relativ redus de combinaţii, nu formează hexahalogenuri. În schimb la tehneţiu şi reniu s-au sintetizat hexafluoruri şi hexacloruri (tabela 9—32).

Tabela 9–32

Hexahalogenuri de tehnețiu și reniu

Compusul	*Aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Aspect, culoare, caracteristici*
TcF_6	Pulbere, disproporționează la încălzire	ReF_6	Cristale galbene, $D = 3{,}62$, *p.t.* = 35,6°C
$TcCl_6$	Pulbere verde, disproporționează la încălzire	$ReCl_6$	Cristale, verzi-brune, volatile, *p.t.* = 22°C

Compușii de tehnețiu se descompun ușor în TcX_4 și X_2 și disproporționează în contact cu apa:

$$3TcX_6 + 10H_2O = TcO_2 + 2HTcO_4 + 18HX \qquad (9-122)$$

Oxihalogenurile de reniu și tehnețiu de tipul $TcOX_4$; ($X=Cl, Br$), $ReOX_4$; ($X = F, Cl, Br$) și ReO_2X_2; ($X = F, Br$) au fost bine studiate. În cazul reniului prezintă deosebit interes *complecșii cu fluor avînd numărul de coordinare opt:* $M_2^I[ReF_8]$.

O parte din metalele platinice și anume ruteniul, osmiul, iridiul și platina în starea de oxidare (VI), dintre halogenuri formează numai hexafluoruri RuF_6, OsF_6, IrF_6 și PtF_6 (tabela 9–33), compuși care în contact cu apa se descompun hidrolitic.

Tabela 9–33

Hexahalogenuri ale metalelor platinice

Compusul	*Aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Aspect, culoare, caracteristici*
RuF_6	Cristale	IrF_6	Tetragonală, galbenă, $D = 6{,}0$, *p.t.* = 440°C
OsF_6	Cristale galbene, *p.t.* = 38,1°C	PtF_6	Cristale, roșii-închis, volatile, *p.t.* = 56,7°C

În cazul ruteniului s-a sintetizat și complexul $K_2[RuF_8]$ cu coordinanță antiprismatică. La temperaturi sub −30°C osmiul dă naștere la un *octafluorocomplex:* $(NO)_2[OsF_8]$.

La osmiu, iridiu și platină se cunosc *oxihalogenurile:* $OsOF_4$, $IrOF_4$ și $PtOF_4$, iar dintre complecși cei mai studiați sînt cei de osmiu de tipul: $M_2^I[OsO_2Cl_4]$, $M_2^I[OsO_3Cl_2]$, $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$.

Uraniul (VI), *neptuniul* (VI) și *plutoniul* (VI) se remarcă prin capacitatea de a genera hexafluoruri UF_6 galbenă, NpF_6 roz, PuF_6 roz, cea mai importantă fiind UF_6 utilizată în tehnica nucleară la separarea și îmbogățirea în ^{235}U. Uraniul mai formează și o hexaclorură cristalină galbenă fluorescentă. În contact cu apa hexahalogenurile hidrolizează trecînd în *săruri de uranil* UO_2X_2, *neptunil* NpO_2X_2 sau *plutonil* PuO_2X_2.

Halogenurile de uranil, cristale galbene fluorescente, colorate în nuanțe verzi-roșii, stabile în soluții acide, solubile în apă și alcool, au tendință de a forma complecși. Halogenurile de neptunil și plutonil se aseamănă cu cele de uranil.

9.4.8. HALOGENURI DE TIPUL MX_7

Singura heptahalogenură cunoscută este ReF_7, substanță solidă galben-deschis cu *p.t.* = 48,3°C. Totodată se cunosc *oxihalogenuri* cum sînt : $ReOF_5$, ReO_3F, ReO_3Cl, ReO_3Br substanțe solide alb-galbene cu excepția ReO_3Cl lichid incolor refrigerent. În aer umed fumegă, iar cu apa hidrolizează trecînd în $HReO_4$ și HX :

$$ReO_3X + H_2O \rightleftharpoons HReO_4 + HX \qquad (9-123)$$

9.4.9. HALOGENURI DE TIP MX_8

Osmiul este singurul metal capabil să formeze o octahalogenură OsF_8, substanță cristalină, galbenă cu *p.t.* = 34,4°C și *p.f.* = 47,3°C. OsF_8 atacă energic pielea, iar în contact cu apa se descompune :

$$OsF_8 + 4H_2O \rightleftharpoons OsO_4 + 8HF \qquad (9-124)$$

9.5. PSEUDOHALOGENURI METALICE

9.5.1. GENERALITĂȚI

Unele grupe de ioni negativi cum sînt : *cian* (CN^-), *cianat* (OCN^-), *tiocianat* (SCN^-), *selenocianat* ($SeCN^-$), *telurocianat* ($TeCN^-$). *azidă* (N_3^-) și *azidotiocarbonat* ($SCSN_3^-$) prezintă o similitudine cu ionii de halogenură atît în compușii ionici, cît și în cei covalenți fapt care justifică tratarea lor în cadrul clasei halogenurilor metalice. De altfel, dintre aceștia s-au preparat chiar și unii *pseudohalogeni* cum sînt : *cianogen* $(CN)_2$, *tiocianogen* $(SCN)_2$, *selenocianogen* $(SeCN)_2$ și *azidocarbondisulfură* $(SCSN_3)_2$.

9.5.2. CIANURI METALICE

Sărurile acidului cianhidric, de tipul $M(CN)_n$ cu $n = 1-4$, pot fi clasificate după natura legăturilor chimice în *ionice*, *covalente* și *complexe*, iar după starea de oxidare a metalului, în următoarele grupe :

- M^ICN; M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, Au, Cu, Hg;
- $M^{II}(CN)_2$; M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Co, Ni, Pd, Pt, Zn, Cd, Hg.

De asemenea se cunosc și alte tipuri, cum ar fi $In(CN)_3$ și $Ge(CN)_4$ (tabela 9–34). Cianura de aluminiu, nu a fost izolată.

Tabela 9–34

Principalele proprietăți ale unor cianuri metalice

Compusul	*Structură, culoare, caracteristici generale*	*Compusul*	*Structură, culoare, caracteristici generale*
LiCN	Incoloră, foarte higroscopică, *p.t.* = 160 °C	$Ba(CN)_2$	Pulbere cristalină, albă, delicvescentă, solubilă în apă, se descompune la 100 °C.
NaCN	Cubică (NaCl), incoloră, delicvescentă, foarte toxică, solubilă în apă, *p.t.* = 563,7 °C	$Pb(CN)_2$	Ace, galbene-albe, insolubile în apă, se descompune la cald.
KCN	Cubică (NaCl), incoloră, delicvescentă, foarte toxică, solubilă în apă, *p.t.* = 634,5 °C	$Co(CN)_2$	Pulbere amorfă, roșie-cenușie, insolubilă în apă.
CsCN	Cubică (CsCl), incoloră, solubilă în apă, insolubilă în alcool.	$Ni(CN)_2 \cdot 4H_2O$	Plăci sau pulbere verde, insolubilă în apă, se descompune la cald.
TlCN	Cubică (CsCl), solubilă în apă, se descompune la cald.	$Pd(CN)_2$	Galben-albă, insolubilă în apă, se descompune la cald.
CuCN	Monoclină, albă, insolubilă în apă, solubilă în KCN, se descompune la roșu.	$Pt(CN)_2$	Cristale galbene-brune insolubile în apă.
AgCN	Romboedrică, albă, greu solubilă în apă, solubilă în KCN, se descompune la 320 °C, stabilă la lumină.	$Zn(CN)_2$	Rombică, incoloră, greu solubilă în apă, solubilă în KCN, se descompune la 800 °C.
AuCN	Romboedrică, galbenă, greu solubilă în apă, se descompune la cald.	$Cd(CN)_2$	Cubică (octaedrică), albă, se descompune la 200 °C, solubilă în lichide organice.
$Hg_2(CN)_2$	Precipitat verde nestabil, trece în $Hg(CN)_2$ și Hg.	$Hg(CN)_2$	Tetragonală, incoloră-albă, toxică, greu solubilă în apă, solubilă în KCN, se descompune la cald.
$Ca(CN)_2$	Rombică, albă, delicvescentă, solubilă în apă, stabilă în aer uscat.	$In(CN)_3$	Precipitat alb, instabil, insolubil în acizi.
$Sr(CN)_2$	Rombică, albă, delicvescentă, solubilă în apă.	$Ge(CN)_4$	Pulbere albă, greu solubilă în benzen, se descompune în apă la GeO_2.

9.5.2.1. METODE DE PREPARARE

a) Tratarea metalelor, hidroxizilor sau carbonaților cu dician $(CN)_2$ sau acid cianhidric:

$$2MOH + (CN)_2 = MCN + MOCN + H_2O \qquad (9-125)$$

$$MOH + HCN = MCN + H_2O \qquad (9-126$$

$$M = Li, Na, K, Rb, Cs$$

b) Încălzirea unui amestec de carbon și carbonați alcalini cu cianamidă de calciu:

$$CaCN_2 + C + Na_2CO_3 = 2NaCN + CaCO_3 \qquad (9-127)$$

c) Calcinarea unor substanţe organice cu azot, în prezenţa unui metal sau carbon:

$$NaNH_2 + C = NaCN + H_2 \qquad (9-128)$$

d) Cianura de sodiu, se obţine industrial, prin procedeul H.I. Castner, încălzind între 300°—700°C un amestec de sodiu metalic cu cărbune de lemn în curent de amoniac uscat, utilizînd retorte de oţel:

$$NH_3 + Na \xrightarrow{300°C} NaNH_2 + 1/2H_2 \qquad (9-129)$$

$$2NaNH_2 + C \xrightarrow{400°-500°C} Na_2CN_2 + 2H_2 \qquad (9-130)$$

$$Na_2CN_2 + C \xrightarrow{600°-700°C} 2NaCN \qquad (9-131)$$

e) Un alt procedeu industrial de obţinere a NaCN constă din reacţia dintre NH_3,CO şi Na_2CO_3 la 600°C în prezenţă de fier sau alt catalizator:

$$2CO + 2NH_3 = 2HCN + 2H_2O \qquad (9-132)$$

$$2HCN + Na_2CO_3 = 2NaCN + CO_2 + H_2O \qquad (9-133)$$

f) Sinteza $Ge(CN)_4$ se bazează pe tratarea GeI_4 în benzen cu AgCN în atmosferă de azot:

$$GeI_4 + 4AgCN = Ge(CN)_4 + 4AgI \qquad (9-134)$$

9.5.2.2. PROPRIETĂŢI

Cianurile metalelor alcaline şi de Tl(I) sînt substanţe ionice, cristalizate în sistemul cubic, de tipul NaCl: NaCN, KCN, RbCN, sau de tipul CsCl: CsCN, TlCN. Raza ionului CN^- fiind intermediară între a ionilor de Cl^- şi Br^-, cianura de sodiu formează în anumite condiţii, cristale mixte cu NaCl şi NaBr, acest lucru nefiind posibil cu NaI. Structura cianurilor metalelor alcalino-pămîntoase nu este bine cunoscută. Dintre cianurile metalelor grele, CuCN cristalizează în reţea monoclină, $Zn(CN)_2$ rombică, $Cd(CN)_2$ cubică şi $Hg(CN)_2$ tetragonală, legăturile avînd caracter covalent. AgCN şi AuCN au structură catenară, liniară, în care lanţurile sînt aşezate paralel unul faţă de celălalt, iar atomii de metal ai unui lanţ, în faţa grupelor cian din celălalt lanţ (2.6). Dicianurile de Ca, Sr, Ba, Ni, Pt, Cd, precum şi $Ge(CN)_4$, AuCN sînt pulberi cristaline iar dicianurile de Co şi Cu pulberi amorfe.

Cianurile de litiu şi sodiu sînt foarte higroscopice iar cele de potasiu, calciu şi stronţiu delicvescente. Majoritatea cianurilor din grupele I—IV principale şi grupele I*B* şi II*B*, se prezintă sub formă de substanţe alb-incolore sau alb-gălbui ($Pb(CN)_2$), spre deosebire de cianurile elementelor tranziţionale, viu colorate de la galben (AuCN, $Pd(CN)_2$), galben-brun ($Pt(CN)_2$), galben-verde ($Cu(CN)_2$), verde ($Ni(CN)_2 \cdot 4H_2O$) la roşu-cenuşiu ($Co(CN)_2 \cdot 3H_2O$).

În opoziție cu restul cianurilor metalice, cianurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, se dizolvă ușor în apă hidrolizînd cu reacție bazică și degajare de acid cianhidric:

$$NaCN + HOH \rightleftharpoons NaOH + HCN \tag{9-135}$$

$$Ca(CN)_2 + 2HOH \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + 2HCN \tag{9-136}$$

De altfel $Ca(CN)_2$ hidrolizează mai ușor decît cele alcaline. Cianurile de Na și K chiar și în stare solidă degajă miros de HCN, din cauza descompunerii sub acțiunea CO_2 din atmosferă, conform reacției:

$$2NaCN + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + 2HCN \tag{9-137}$$

La cald, în jur de 400°C cianurile alcaline disociază în carbură și N_2 iar la temperaturi mai înalte disociază complet:

$$2NaCN \rightleftharpoons Na_2C_2 + N_2 \tag{9-138}$$

$$Na_2C_2 \rightleftharpoons 2C + 2Na \tag{9-139}$$

Cianurile metalelor grele, disociază separînd metal și dician:

$$2AuCN = 2Au + (CN)_2 \tag{9-140}$$

$$Hg(CN)_2 = Hg + (CN)_2 \tag{9-141}$$

În soluții apoase, ionul CN^- din cianurile alcaline, dă reacții asemănătoare cu ale ionilor de halogenuri, de unde și denumirea de pseudohalogen. De exemplu, cu ionii de argint separă un precipitat brînzos, solubil în exces de cianură alcalină:

$$NaCN + AgNO_3 = AgCN + NaNO_3 \tag{9-142}$$

Cianurile au caracter reducător, oxidîndu-se în *cianați:*

$$CN^- + H_2O - 2e^- \rightarrow OCN^- + 2H^+ \tag{9-143}$$

Astfel, reduc oxizii metalici cu separare de metal și cianat:

$$NaCN + MO = M + NaOCN \tag{9-144}$$

$$MO = BaO,\ SrO,\ NiO,\ \ldots$$

La cald, magneziul și fierul, reduc cianurile alcaline, conform reacțiilor:

$$2KCN + 3Mg = 2K + Mg_3N_2 + 2C \tag{9-145}$$

$$2KCN + Fe = 2K + N_2 + FeC_2 \tag{9-146}$$

Prin electroliza cianurilor cu electrozi de platină, se formează la catod hidroxidul metalului, iar la anod se degajă NH_3 și CO_2. Sub acțiunea acizilor minerali se descompun cu degajare de HCN:

$$Hg(CN)_2 + 2HX \rightleftharpoons HgX_2 + 2HCN \tag{9-147}$$

În particular, reacția cu acid sulfuric are loc cu degajare de CO:

$$Ni(CN)_2 + 2H_2SO_4 + 2H_2O = NiSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2CO \tag{9-148}$$

$Ge(CN)_4$, hidrolizează cu apa separînd GeO_2:

$$Ge(CN)_4 + 2H_2O \rightleftharpoons GeO_2 + 4\,HCN \tag{9-149}$$

Dintre cianurile metalelor tranziţionale, numai $Hg(CN)_2$ este solubilă în apă, deşi nu este ionizată. Fiind covalentă, ea are o conductibilitate foarte mică şi nu precipită HgO cu hidroxizii alcalini şi nici AgCN cu o soluţie de $AgNO_3$, deoarece nu conţine ioni de Hg^{2+} şi CN^-. Staniul metalic, descompune cianura mercurică în prezenţă de NaCl, iar hidrogenul sulfurat o transformă în HgS:

$$Hg(CN)_2 + Sn + 2H_2O = Hg + Sn(OH)_2 + 2HCN \qquad (9-150)$$

$$Hg(CN)_2 + H_2S = HgS + 2HCN \qquad (9-151)$$

Cianurile metalelor grele se dizolvă uşor în acizi sau în exces de cianuri alcaline, formînd cianuri complexe.

Cianurile, mai ales cele alcaline, sînt otrăvuri puternice şi au numeroase aplicaţii în chimie, extracţia aurului şi argintului, etc.

9.5.2.3. CIANURI COMPLEXE

Numeroase cianuri ale metalelor tranziţionale, reacţionează cu cianurile metalelor alcaline, formînd săruri complexe, de exemplu:

$$Zn(CN)_2 + 2KCN = K_2[Zn(CN)_4] \qquad (9-152)$$

După tipul ionului complex, acestea pot fi clasificate în:

$[M^{I}(CN)_2]^-$; M^{I} = Cu, Ag, Au; $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$; M^{III} = V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir

$[M^{I}(CN)_4]^{3-}$; M^{I} = Cu, Ag, Au; $[M^{II}(CN)_6]^{4-}$; M^{II} = V, Cr, Mn, Fe, Co, Os, Pt

$[M^{II}(CN)_4]^{2-}$; M^{II} = Ni, Pt, Pd, Zn, Cd, Hg; $[M^{IV}(CN)_8]^{4-}$; M^{IV} = Mo, W

$[M^{III}(CN)_4]^-$; M^{III} = Au; $[M^{V}(CN)_8]^{3-}$; M^{V} = Mo, W.

Cianurile complexe, cristalizează în sistemul cubic, rombic, monoclin, tetragonal şi romboedric (tabela 9—35), cristalele de $K[Au(CN)_4] \cdot 3/2H_2O$ fiind efluorescente în aer uscat. Ele sînt colorate în alb, galben, roşu, violet, verde, albastru.

Majoritatea cianurilor complexe se dizolvă uşor în apă, în soluţie stabilitatea lor variind în funcţie de natura atomului central. Astfel, dacă $K[Au(CN)_4]$ are o stabilitate remarcabilă, $K_3[V(CN)_6]$ reacţionează cu hidroxizii alcalini, iar $K_3[Mn(CN)_6]$ precipită $Mn(OH)_3$ la fierbere cu apă:

$$K_3[V(CN)_6] + 3KOH = V(OH)_3 + 6KCN \qquad (9-153)$$

$$K_3[Mn(CN)_6] + 3H_2O = Mn(OH)_3 + 3KCN + 3HCN$$

$K_4[V(CN)_6]$, $K_4[Mn(CN)_6]$ şi $K_4[Co(CN)_6]$ se oxidează uşor în aer, de exemplu:

$$2K_4[Co(CN)_6] + H_2O + 1/2O_2 = 2K_3[Co(CN)_6] + 2KOH \qquad (9-154)$$

În absenţa aerului $K_4[Co(CN)_6]$ descompune apa cu degajare de hidrogen:

$$2K_4[Co(CN)_6] + 2H_2O = 2K_3[Co(CN)_6] + 2KOH + H_2 \qquad (9-155)$$

Tabela 9–35

Cianuri complexe

Compusul	*Caracteristici*
$K[Ag(CN)_2]$	Cubic, incolor
$K[Au(CN)_2]$	Rombic, incolor
$H[Au(CN)_4]$	Plăci, incolor, higroscopic
$K[Au(CN)_4]$	Plăci, incolor
$K_3[Cu(CN)_4]$	Incolor, rombic
$K_2[Ni(CN)_4]$	Monoclin, roşu-galben.
$K_2[Pt(CN)_4]\cdot 3H_2O$	Rombic, incolor, galben
$K_2[Cd(CN)_4]$	Cubic, incolor
$K_2[Hg(CN)_4]$	Cristale, incolor
$K_3[V(CN)_6]$	Cristale, roşii
$K_3[Cr(CN)_6]$	Rombic, galben
$K_3[Mn(CN)_6]$	Rombic, roşu-brun
$K_3[Fe(CN)_6]$	Monoclin, roşu-brun
$Fe[Fe(CN)_6]$	Cubic, verde de Berlin
$K_4[V(CN)_6]\cdot 3H_2O$	Prisme, brun-galbene
$K_4[V(CN)_6]\cdot 3H_2O$	Prisme, brun-galbene
$K_4[Cr(CN)_6]\cdot 3H_2O$	Albastru
$K_4[Mn(CN)_6]\cdot 3H_2O$	Tetragonal, albastru
$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$	Monoclin, galben
$Fe_2[Fe(CN)_6]$	Albastru-alb
$Fe_2[Fe(CN)_6]_3$	Cristale, albastru de Berlin
$Zn_2[Fe(CN)_6]$	Pulbere, albă
$K_4[Os(CN)_6]\cdot 3H_2O$	Monoclin, galben
$K_4[Mo(CN)_8]\cdot 2H_2O$	Romboedric, galben
$H_4[W(CN)_8\cdot 6H_2O$	Pulbere cristalină galbenă
$K_4[W(CN)_8]\cdot 2H_2O$	Pulbere cristalină galbenă
$K_3[Mo(CN)_8]$	Pulbere, roşie
$K_3[W(CN)_8]\cdot 10H_2O$	Cristale galbene
$H_3[W(CN)_8]\cdot 6H_2O$	Cristale galbene
$K_4[Mo(CN)_4(OH)_4]$	Violet-roşie

iar $K_4[Ni(CN)_4]$ cu Ni(O), este extrem de reducătoare, oxidîndu-se uşor în aer şi cu degajare de hidrogen din apă:

$$2K_4[Ni(CN)_4] + 2H_2O = 2K_2[Ni(CN)_3] + 2KCN + 2KOH + H_2 \qquad (9-156)$$

$K_2[Zn(CN)_4]$ şi $K_2[Cd(CN)_4]$ au stabilitate redusă şi se descompun, primul sub acţiunea acizilor şi a sulfurii de amoniu:

$$K_2[Zn(CN)_4] + 4HCl = ZnCl_2 + 2KCl + 4HCN \qquad (9-157)$$

$$K_2[Zn(CN)_4] + (NH_4)_2S = ZnS + 2KCN + 2NH_4CN \qquad (9-158)$$

iar cel din urmă sub acţiunea hidrogenului sulfurat:

$$K_2[Cd(CN)_4] + H_2S = CdS + 2KCN + 2HCN \qquad (9-159)$$

În mediu alcalin, $K_3[Fe(CN)_6]$ se reduce la $K_4[Fe(CN)_6]$:

$$2K_3[Fe(CN)_6] + 2KOH = 2K_4[Fe(CN)_6] + H_2O + 1/2O_2 \qquad (9-160)$$

Oxidarea $K_4[Fe(CN)_6]$ se realizează numai cu iod sau $KMnO_4$ la $pH \sim 8$ în prezenţă de $NaHCO_3$.

Prin tratarea cu acizi minerali, ionii complecşi nu sînt distruşi, deşi acidul cianhidric este un acid slab. Pe această cale au fost sintetizaţi acizi ai unor cianuri complexe. De exemplu:

$$Ba_2[Fe(CN)_6] + 2H_2SO_4 = H_4[Fe(CN)_6] + 2BaSO_4 \qquad (9-161)$$

Acidul hexacianofier (II) este un acid puternic, ce se oxidează sub acțiunea luminii în soluție apoasă:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} [Fe(CN)_5(H_2O)]^{3-} + CN^- \qquad (9-162)$$

De asemenea se cunosc şi alți acizi printre care: $H_3[Fe(CN)_6]$, $H_4[Mn(CN)_6]$, $H_2[Pt(CN)_4]$, $H[Ag(CN)_2]$, etc.

9.5.3. TIOCIANAȚI (RODANURI SAU SULFOCIANURI)

Tiocianații sînt săruri ale acidului tiocianic HSCN, nestabil, un acid tare, ionizat aproape în întregime întocmai ca HCl, asemănîndu-se în multe privințe cu halogenurile. Principalii tiocianați pot fi clasificați în următoarele grupe:

- $M^{I}SCN$; M^{I} = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Cu, Ag, Hg
- $M^{II}(SCN)_2$; M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg
- $M^{III}(SCN)_3$; M^{III} = Al, Bi, Fe, Rh
- $M^{IV}(SCN)_4$; M^{IV} = Pb, Ti

În tabela 9–36 se dau proprietățile unor tiocianați metalici.

Tabela 9–36

Exemple de tiocianați metalici

Compusul	*Structură, aspect, culoare caracteristici*	*Compusul*	*Structură, culoare, aspect caracteristici*
LiSCN	Cristale albe, delicvescente, solubile în apă	$Ni(SCN)_2 \cdot nH_2O$	Cristale verzi
NaSCN	Rombic, incolor, delicvescent, toxic, solubil în apă, *p.t.* = 287°	$Co(SCN)_2 \cdot 3H_2O$	Rombic, verde, solubil în apă
KSCN	Rombic, incolor, solubil în apă, se descompune la 500°C	$Ni(SCN)_2$	Pudră amorfă, ciocolat
TlSCN	Tetragonal, incolor, greu solubil în apă, insolubil în alcool	$Cu(SCN)_2$	Cristale negre, se descompune în apă, sau la 100°C, solubil în amoniac
AgSCN	Cristale incolore-albe, greu solubile în apă, se descompune la încălzire	$Zn(SCN)_2$	Pulbere, albă, solubilă în apă, amoniac, sau prisme strălucitoare
$Hg_2(SCN)_2$	Se descompune la încălzire, insolubil în apă, solubil în HCl, KSCN	$Cd(SCN)_2$	Cristale albe, strălucitoare, delicvescente, greu solubile în apă, solubile în tiocianați
$Sr(SCN)_2 \cdot 3H_2O$	Delicvescent, se descompune la 160°C, solubil în apă şi alcool	$Hg(SCN)_2$	Cristale incolore, toxic, greu solubil în apă, se descompune la 165°C
$Ba(SCN)_2 \cdot 2H_2O$	Ace, albe, stabile, solubile în apă	$Fe(SCN)_3$	Cubic, negru-roşu, delicvescent, solubil în apă şi alcool
$Pb(SCN)_2$	Monoclin, alb, greu solubil în apă, solubil în KCN	$Ti(SCN)_4$	Albă
$Mn(SCN)_2 \cdot 3H_2O$	Ortorombic, galben-verzui	$Al(SCN)_3$	Alb-incolor, solubil în apă
$Fe(SCN)_2 \cdot 3H_2O$	Rombic, verde, se descompune la încălzire, solubil în apă şi eter	$Bi(SCN)_3$	Pulbere, galben-aurie, solubilă în apă, eter.

9.5.3.1. METODE DE PREPARARE

a) Acţiunea sulfului sau a unei polisulfuri asupra cianurilor, acidului cianhidric sau dicianului. De exemplu:

$$MCN + S = MSCN \qquad (9-163)$$

$$2M + 2S + (CN)_2 = 2MSCN \qquad (9-164)$$

$$M = Na,\ K$$

b) Acţiunea disulfurii de carbon asupra amoniacului:

$$CS_2 + 2NH_3 = NH_4SCN + H_2S \qquad (9-165)$$

c) Precipitarea ionilor metalici cu ioni de SCN^-, de exemplu:

$$Bi(NO_3)_3 + 3KSCN = Bi(SCN)_3 + 3KNO_3 \qquad (9-166)$$

d) Tratarea hidroxizilor, carbonaţilor, ori a unor metale cu acid tiocianic, de exemplu:

$$Bi(OH)_3 + 3HSCN = Bi(SCN)_3 + 3H_2O \qquad (9-167)$$

$$BaCO_3 + 2HSCN = Ba(SCN)_2 + CO_2 + H_2O \qquad (9-168)$$

9.5.3.2. PROPRIETĂŢI

Tiocianaţii sînt substanţe cristalizate în reţele rombice: ($NaSCN$, $KSCN$, $Fe(SCN)_2 \cdot 3H_2O$, $Co(SCN)_2 \cdot 3H_2O$, $Mn(SCN)_2 \cdot 3H_2O$), tetragonale ($TlSCN$), monocline ($Pb(SCN)_2$), cubice ($Fe(SCN)_2$). Tiocianaţii elementelor alcaline, alcalino-pămîntoase, cei de Al, Tl, Pb, Ti, Zn, Cd şi Hg se prezintă sub forma unor substanţe alb-incolore, spre deosebire de cei ai metalelor tranziţionale foarte variat colorate în verde: $Fe(SCN)_2 \cdot 3H_2O$, $Co(SCN)_2 \cdot 3H_2O$, $Ni(SCN)_2 \cdot nH_2O$, galben-verzui: $Mn(SCN)_2 \cdot 3H_2O$, roşu-negru $Fe(SCN)_3$ şi negru $Cu(SCN)_2$.

În general, sînt substanţe uşor solubile în apă, cu excepţia celor de Pb, Cu, Ag, Hg(I) şi Hg(II) greu solubili în apă. Numeroşi tiocianaţi, printre care $LiSCN$, $NaSCN$, $Sr(SCN)_2$, $Mn(SCN)_2$, $Cd(SCN)_2$, $Fe(SCN)_3$ au proprietăţi delicvescente. Tiocianaţii alcalini, încălziţi se topesc colorîndu-se în galben, verde, albastru, pentru ca după răcire să redevină albi. Tiocianaţii metalelor grele se descompun la cald, de exemplu:

$$3Mn(SCN)_2 = Mn_3C + (CN)_2 + 3CS_2 + 2N_2 \qquad (9-169)$$

Tiocianatul de mercur (II) cînd este aprins arde, umflîndu-se puternic, lăsînd un reziduu voluminos format din carbon, azot şi sulf (şarpele lui Faraon). Tiocianaţii alcalini, se reduc la cianuri, prin încălzire în amestec cu pulberi de fier sau nichel:

$$MSCN + Fe = FeS + MCN;\ M = Na,\ K \qquad (9-170)$$

iar la temperaturi înalte, reacţionează cu oxizii metalici şi cu sulful:

$$MSCN + PbO = PbS + MCNO;\ M = Na,\ K \qquad (9-171)$$

$$2MSCN + SnO_2 = SnS + M_2S + 2CO + N_2 \qquad (9-172)$$

$$MSCN + M_2S + SnS = M_2SnS_3 + MCN \qquad (9-173)$$

Sub acţiunea halogenilor, tiocianaţii degajă *tiocianogen :*

$$2AgSCN + Br_2 = 2AgBr + (SCN)_2 \tag{9-174}$$

iar acidul sulfuric îi descompune violent. În mediu acid, ei reduc permanganaţii, HNO_3 concentrat, H_2O_2, etc.

Ionii de SCN^- precipită ionii de Ag^+ un precipitat alb, greu solubil, iar cu ionii de Fe^{3+} dau o coloraţie foarte intensă, roşu-sînge :

$$KSCN + AgNO_3 = AgSCN + KNO_3 \tag{9-175}$$

$$3KSCN + FeCl_3 = Fe(SCN)_3 + 3KCl \tag{9-176}$$

În exces de tiocianaţi alcalini, se obţin combinaţii complexe :

$$Hg(SCN)_2 + 2KSCN = K_2[Hg(SCN)_4] \tag{9-177}$$

Dintre *complecşii* cu tiocianat amintim: $Na_3[V(SCN)_6] \cdot 12H_2O$, $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$, $K_4[Mn(SCN)_6] \cdot 12H_2O$, $Na_4[Fe(SCN)_6] \cdot 12H_2O$, $Na_2[Co(SCN)_4] \cdot 8H_2O$, $Na_2[Ni(SCN)_4] \cdot 8H_2O$, $K_3[Ag(SCN)_4]$, $K[Au(SCN)_2]$, $H[Au(SCN)_4]$, $K[Au(SCN)_4]$, $K_2[Cd(SCN)_4] \cdot 2H_2O$, $K_2[Hg(SCN)_4]$.

Aceşti complecşi pot hidroliza şi disocia, de exemplu :

$$[Au(SCN)_4]^- + H_2O \rightleftharpoons [Au(SCN)_3(OH)]^- + H^+ + SCN^- \tag{9-178}$$

$$[Au(SCN)_4]^- \rightleftharpoons [Au(SCN)_2]^- + (SCN)_2 \tag{9-179}$$

9.5.4. SELENOCIANAŢI ŞI TELUROCIANAŢI

Selenocianaţii $M(SeCN)_n$ şi telurocianaţii $M(TeCN)_n$ cu $n = 1-4$, sînt combinaţii analoage tiocianaţilor, care se obţin prin topirea cianurilor alcaline sau alcalino-pămîntoase cu selen sau telur metalic, prin neutralizarea hidroxizilor metalici cu acizii HSeCN sau HTeCN, ori dizolvînd unele metale în aceşti acizi.

Compuşii metalelor alcaline: M^ISeCN şi M^ITeCN, sînt substanţe incolore, albe, foarte uşor solubile în apă, în opoziţie cu derivaţii metalelor tranziţionale, coloraţi în nuanţe închise de la brun la verde-măsliniu, foarte greu solubile în apă, unele dintre ele, fiind solubile în cianuri şi tiocianuri alcaline, de exemplu: $Cu(SeCN)_2$, $Hg(SeCN)_2$, etc.

9.5.5. CIANAŢI METALICI (OXICIANAŢI)

Săruri ale acidului cianic, extrem de nestabil, cianaţii sînt mult mai stabili decît acidul, mai ales în lipsa apei, existînd o analogie între ionul OCN^- şi N_3^-. Cei mai importanţi cianaţi se încadrează în grupele :

$$M^IOCN;\ M^I = Na, K, Tl, Ag \text{ şi } M^{II}(OCN)_2;\ M^{II} = Ba, Hg, Pb$$

Sinteza lor se poate face pe mai multe căi :

a) Din oxidarea cianurilor alcaline în soluţie, cu peroxizi alcalini, perhidrol, oxid de plumb sau hipocloriţi, de exemplu :

$$KCN + PbO = KOCN + Pb \tag{9-180}$$

b) Oxidarea cianurilor în soluţie alcoolică prin electroliză cu catod de mercur.

c) Oxidarea $M^{I}_{4}[Fe(CN)_6]$ cu MnO_2 sau $K_2Cr_2O_7$.

d) În particular fulminatul de mercur $Hg(OCN)_2$ se prepară din alcool etilic cu mercur şi acid azotic ($D = 1{,}36$), reacţia fiind foarte vie, cu formare de cristale.

Cianaţii alcalini şi ai metalelor alcalino-pămîntoase, sînt substanţe alb-incolore care se descompun termic în CO şi N_2, de exemplu:

$$2NaOCN \xrightarrow{700°C} 2CO + N_2 + 2Na \qquad (9-181)$$

Ei se descompun în aer umed în hidrogenocarbonat şi amoniac, iar cu apa hidrolizează transformîndu-se în carbonaţi şi uree:

$$KOCN + 2H_2O = KHCO_3 + NH_3 \qquad (9-182)$$

$$4KOCN + 6H_2O = 2K_2CO_3 + (NH_4)_2CO_3 + CO(NH_2)_2 \qquad (9-183)$$

Tratînd cianaţii cu acid sulfuric, se degajă acid cianic, care ulterior se descompune:

$$2KOCN + H_2SO_4 = 2HOCN + K_2SO_4 \qquad (9-184)$$

$$HOCN + H_2O = CO_2 + NH_3$$

Sub acţiunea monoxidului de carbon, se reduc la cianură:

$$NaOCN + CO \rightleftharpoons NaCN + CO_2 \qquad (9-185)$$

Compusul de mercur este foarte exploziv, fiind întrebuinţat în acest scop. Există complecşi avînd ionul cianat ca ligand, cum este de exemplu $[Ag(OCN)_2]^-$, etc.

9.5.6. AZIDELE METALICE

Azidele sînt săruri ale acidului azothidric HN_3 ce conţin ionul N_3^- constituit din trei atomi de azot coliniari. Ionul azidă se aseamănă foarte mult cu ionii halogenurilor, avînd proprietăţi intermediare între clor şi brom. După structură, azidele pot fi clasificate în următoarele tipuri mai importante:

— $M^{I}N_3$; M^{I} = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, Cu, Hg;

— $M^{II}(N_3)_2$; M^{II} = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg;

— $M^{III}(N_3)_3$; M^{III} = Cr, Fe.

Sinteza lor se poate face pe mai multe căi:

a) Tratarea la cald a amidurilor metalice cu protoxid de azot:

$$NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2O \qquad (9-186)$$

$$Zn(NH_2)_2 + 2N_2O = Zn(N_3)_2 + 2H_2O \qquad (9-187)$$

b) Acţiunea amoniacului gazos la cald, asupra pulberilor metalice, oxizilor, hidroxizilor, carbonaţilor sau azotaţilor. De exemplu:

$$M + 3nNH_3 = M(N_3)_n + 9n/2H_2 \qquad (9-188)$$

c) Prin reacţii de dublu schimb:

$$Ba(N_3)_2 + M^{II}SO_4 = M^{II}(N_3)_2 + BaSO_4 \qquad (9-189)$$

$$2NaN_3 + M^{II}(NO_3)_2 = M^{II}(N_3)_2 + 2NaNO_3 \qquad (9-190)$$

Azidele metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase sînt substanţe cristaline (tabela 9–37), azida de sodiu NaN_3 cristalizînd în reţea romboedrică (fig. 9–15) iar cele de potasiu şi rubidiu KN_3, RbN_3 în reţele tetragonale (fig. 9–16). Azida de calciu $Ca(N_3)_2$ are reţea rombică, iar azida de bariu $Ba(N_3)_2$ reţea monoclină.

Tabela 9–37

Azide metalice

Compusul	*Forma cristalină, aspect*	*Culoarea, caracteristici*
NaN_3	Romboedrică	Incoloră, solubilă în apă, la cald se descompune în vacuum
$Ca(N_3)_2$	Rombică	Incoloră, explodează la 144 °C
$Ba(N_3)_2$	Monoclină	Incoloră, *D* = 2,93, la încălzire explodează
$Pb(N_3)_2$	α-Rombică; β-Monoclină	Incoloră, explodează la 350 °C, greu solubilă în apă
AgN_3	Rombică	Albă, *p.t.* = 250 °C, explodează la 297 °C, insolubilă în apă
$Hg_2(N_3)_2$	Cristalină	Albă, la încălzire explodează, la lumină se descompune, greu solubilă în apă.

Azidele sînt stabile la încălzire, iar uscate pot fi păstrate timp îndelungat. Compuşii elementelor alcaline disociază termic ireversibil în elemente:

$$MN_3 = M + 3/2N_2 \qquad (9-191)$$

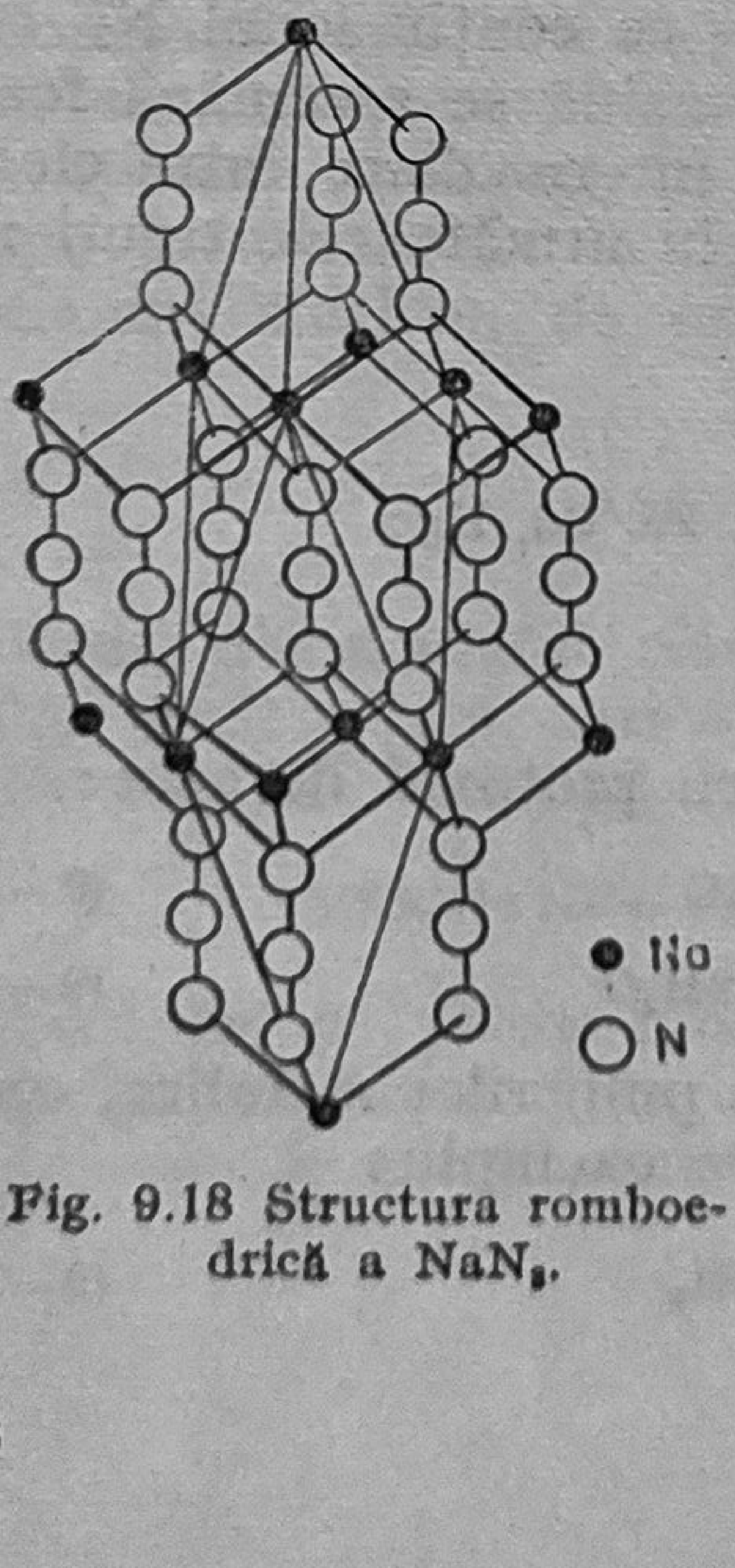


Fig. 9.18 Structura romboedrică a NaN_3.

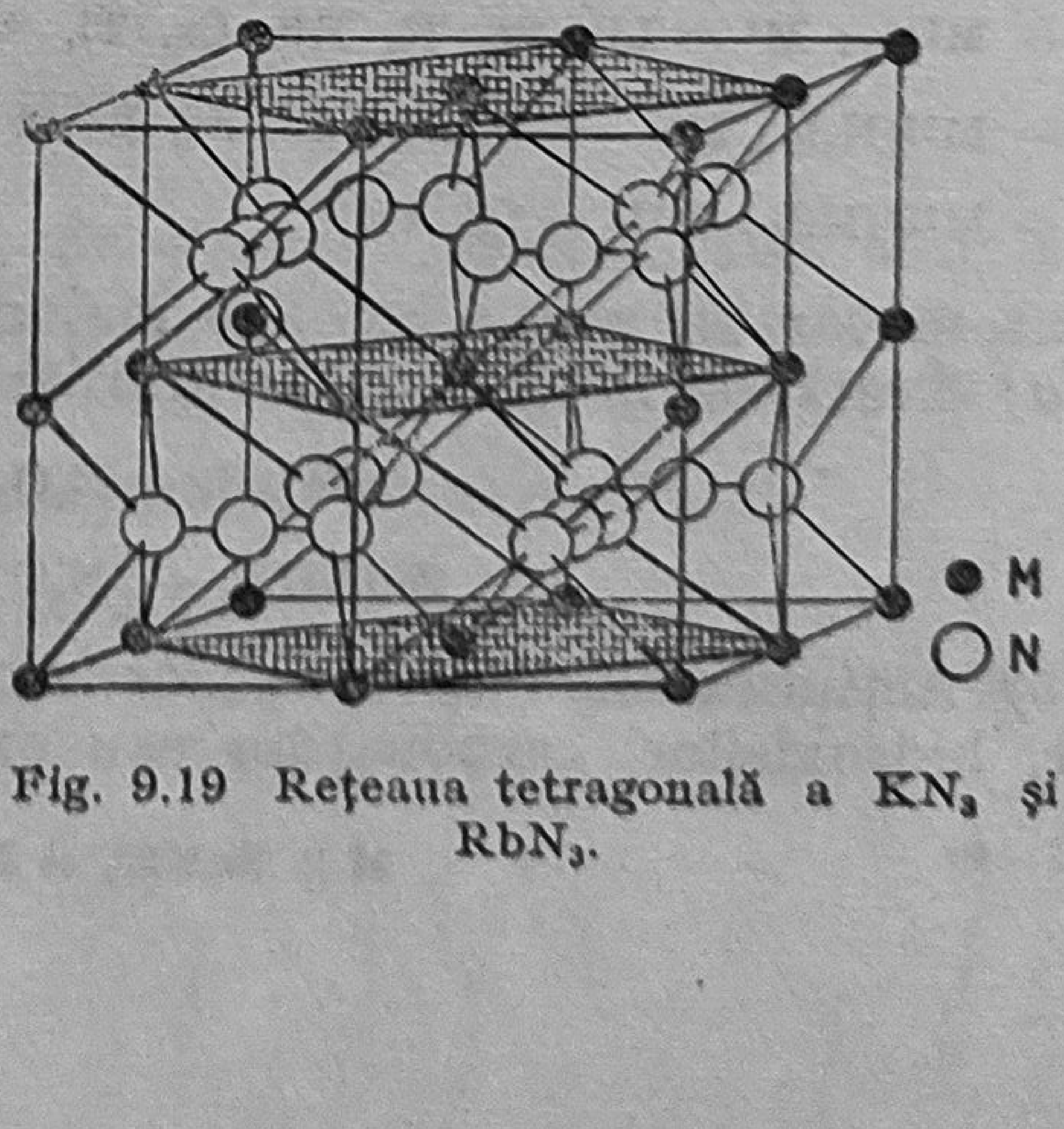


Fig. 9.19 Reţeaua tetragonală a KN_3 şi RbN_3.

pe cînd cei ai metalelor alcalino-pămîntoase disociază termic cu incandescență, rezultînd un amestec de metal și azotură:

$$Ba(N_3)_2 = Ba + 3N_2 \qquad (9-192)$$

$$3Ba + N_2 = Ba_3N_2 \qquad (9-193$$

Sărurile de Li, Rb și Cs au proprietăți delicvescente, unele dintre ele formînd hidrați: $LiN_3 \cdot H_2O$, $Ba(N_3)_2 \cdot H_2O$, etc. Azidele hidrolizează cu apa, formînd hidroxid și degajînd HN_3:

$$NaN_3 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + HN_3 \qquad (9-194)$$

$$Zn(N_3)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2HN_3 \qquad (9-195)$$

Azidele metalelor grele explodează prin șoc sau la încălzire. Din acest motiv $Pb(N_3)_2$, $Hg_2(N_3)_2$, AgN_3, CuN_3 și $Cd(N_3)_2$ se utilizează ca detonatori la înlocuirea fulminatului de mercur.

Azida de plumb $Pb(N_3)_2$ incoloră, cristalizează fie în rețea rombică, fie în rețea monoclină. Tot în rețea rombică mai cristalizează și AgN_3 sub formă de prisme albe. După modul de precipitare și solubilitate, ele se aseamănă cu halogenurile metalelor grele corespunzătoare. Astfel $Pb(N_3)_2$, $Hg(N_3)_2$, AgN_3 și TlN_3 sînt greu solubile în apă. Azida de mercur (I) la încălzire, sublimează.

Azidele de staniu, lantanide, fier, cobalt, nichel și zinc, formează săruri bazice de tipul $N_3M^{II}OH$ și $N_3M^{III}(OH)_2$. De asemenea se cunosc azide duble cum sînt: $Co(N_3)_2 \cdot KN_3$, $Co(N_3)_2 \cdot NH_4N_3$, $Ni(N_3)_2 \cdot KN_3$ precum și complecși în care ionul azidă funcționează ca ligand: $Li[B(N_3)_4]$; $Na_2[Sn(N_3)_6]$, $Na_3[Cr(N_3)_6]$, $K_2[Pt(N_3)_6]$, $[Co(en)_2(N_3)_2]N_3$. Azida de fier $Fe(N_3)_3$ de culoare roșie închisă, de fapt este un autocomplex de forma $Fe[Fe(N_3)_6]$. Azidele se utilizează la prepararea azotului pur sau a metalelor de mare puritate, prin disociere termică.

10

PRINCIPALELE SĂRURI ALE UNOR OXIACIZI MINERALI

10.1. CARBONAȚII METALICI

10.1.1. GENERALITĂȚI

Sărurile acidului carbonic după structură și proprietăți pot fi clasificate în : *carbonați neutri (normali), hidrogenocarbonați (carbonați acizi) carbonați bazici, dubli și complecși*. În natură se găsesc numeroase zăcăminte masive de carbonați, utilizate la scară industrială (tabela 3—7).

10.1.2. CARBONAȚII NEUTRI SAU NORMALI

Carbonații neutri conțin ionul CO_3^{2-} cu structură triunghiulară perfect simetrică și unghiuri coplanare de 120° rezultat prin hibridizare sp^2, ce posedă o legătură π delocalizată pe toate legăturile C—O. Principalii carbonați aparțin uneia din următoarele grupe :

- $M_2^ICO_3$; M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, Hg ;
- $M^{II}CO_3$; M^{II} = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd ;
- $M_2^{III}(CO_3)_3$; M^{III} = Sc, Y, La, Ce, Dy, Pr, ...

10.1.2.1. METODE DE PREPARARE

a) Procedeul Leblanc, cel mai vechi procedeu de preparare a carbonatului de sodiu, tratează clorura de sodiu cu acid sulfuric, după care sulfatul rezultat se reduce cu cărbune la sulfură. Ulterior, printr-o reacție cu $CaCO_3$ se separă CaS și Na_2CO_3 :

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl \qquad (10-1)$$

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2 \qquad (10-2)$$

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS \qquad (10-3)$$

Totodată se mai produc şi următoarele reacţii secundare:

$$CaCO_3 \xrightleftharpoons{850\,°C} CaO + CO_2 \qquad (10-4)$$

$$CaS + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2S \qquad (10-5)$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O \qquad (10-6)$$

$$H_2S + 1/2O_2 \xrightarrow{ardere} S + H_2O \qquad (10-7)$$

În trecut, procedeul s-a utilizat la prepararea industrială a Na_2CO_3, dar a fost treptat înlocuit cu procedeul Solvay.

b) Procedeul Solvay se aplică pe scară industrială la fabricarea Na_2CO_3 şi el se bazează pe reacţia de dublu schimb dintre NaCl şi hidrogenocarbonatul de amoniu, rezultat prin sinteză, plecînd de la NH_3, CO_2 şi apă, iar hidrogenocarbonatul de sodiu obţinut în prima etapă, se transformă în carbonat de sodiu prin încălzire la 300 °C:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (NH_4)HCO_3 \qquad (10-8)$$

$$(NH_4)HCO_3 + NaCl \rightleftharpoons NaHCO_3 + NH_4Cl \qquad (10-9)$$

$$2NaHCO_3 \xrightleftharpoons{300\,°C} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \qquad (10-10)$$

Din clorura de amoniu, se recuperează amoniacul prin tratare cu hidroxid de calciu:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O \qquad (10-11)$$

Procedeul nu se poate utiliza la sinteza K_2CO_3, deoarece $KHCO_3$ este mai solubil decît K_2CO_3 şi echilibrul nu poate fi deplasat în favoarea K_2CO_3. La noi în ţară Na_2CO_3 se produce industrial în instalaţiile de la Ocna-Mureş, Govora şi Borzeşti.

c) Carbonaţii de Rb şi Cs se obţin prin evaporarea soluţiilor de hidroxizi în amestec cu $(NH_4)_2CO_3$:

$$2MOH + (NH_4)_2CO_3 = M_2CO_3 + 2NH_3 + 2H_2O \qquad (10-12)$$

d) Carbonaţii elementelor alcalino-pămîntoase se pot prepara asemănător cu cei alcalini prin calcinarea hidrogenocarbonaţilor:

$$M(HCO_3)_2 \rightleftharpoons MCO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (10-13)$$

e) Barbotînd CO_2 gazos în soluţia sau suspensia apoasă a unui hidroxid alcalino-pămîntos sau a elementelor din grupa III *B*, inclusiv lantanide, rezultă carbonaţi metalici conform reacţiilor:

$$M(OH)_2 + CO_2 = MCO_3 + H_2O \qquad (10-14)$$

$$2M(OH)_3 + 3CO_2 = M_2(CO_3)_3 + 3H_2O \qquad (10-15)$$

În mod asemănător se sintetizează Tl_2CO_3 precum şi $NiCO_3$ şi $ZnCO_3$. În aceste condiţii Pb^{2+} separă un carbonat bazic de forma:

$$3Pb(OH)_2 + 2CO_2 = Pb_3(CO_3)_2(OH)_2 + 2H_2O \qquad (10-16)$$

De aceea, pentru sinteza $PbCO_3$ se foloseşte reacţia:

$$Pb(CH_3COO)_2 + CO_2 + H_2O = PbCO_3 + 2CH_3COOH \qquad (10-17)$$

f) Carbonații greu solubili de Ca, Sr, Ba, precipită din soluții conținînd ionii corespunzători, în contact cu carbonații alcalini sau de amoniu:

$$M^{2+} + CO_3^{2+} = MCO_3 \qquad (10-18)$$

La fel se obține și Li_2CO_3. Carbonații de Sc, Y, La, Mn(II), Fe(II), Ni(II), Ag, Zn și Hg(I) se depun din soluții prin precipitare cu hidrogenocarbonat de metal alcalin saturat cu CO_2 sau încălzind un amestec solid format din sărurile acestor metale cu hidrogenocarbonat de sodiu:

$$2Sc(NO_3)_3 + 6NaHCO_3 = Sc_2(CO_3)_3 + 6NaNO_3 + 3CO_2 + 3H_2O \qquad (10-19)$$

$$FeSO_4 + 2NaHCO_3 = FeCO_3 + Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O \qquad (10-20)$$

Sărurile mercurice, formează carbonați bazici de tipul $Hg_4O_3CO_3$.

Tratînd soluțiile sărurilor de Be, Mg, Pb, Bi, Cu, Zn, Cd și Hg cu carbonați alcalini, prin hidroliză parțială se obțin carbonați bazici cum sînt: $BeCO_3 \cdot 2Be(OH)_2$, $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, $(BiO)_2CO_3$, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, $Zn_4(CO_3)_3(OH)_2$, $Cd_4(CO_2)_3(OH)_2$, $Hg_4O_3CO_3$, de exemplu:

$$3Be^{2+} + 3CO_3^{2-} + 2H_2O = BeCO_3 \cdot 2Be(OH)_2 + 2CO_2 \qquad (10-21)$$

$$4Zn^{2+} + 4CO_3^{2-} + H_2O = Zn_4(CO_3)_3(OH)_2 + CO_2 \qquad (10-22)$$

Carbonații elementelor trivalente Al, Ga, In, Tl, Cr, Fe, Co, Ni precum și ai elementelor tetravalente Ti, Zr, Hf, Th nu se pot prepara prin precipitarea ionilor metalici din soluție, cu carbonați alcalini, deoarece hidrolizează atît de puternic, încît întotdeauna rezultă hidroxizii corespunzători. De exemplu:

$$2AlCl_3 + 3H_2O + 3Na_2CO_3 = 2Al(OH)_3 + 3CO_2 + 6NaCl \qquad (10-23)$$

Pentru sinteza carbonaților de Mn, Fe, Co, Ni, etc., se tratează la cald amestecuri de săruri solide ale acestor elemente cu carbonați alcalini:

$$MSO_4 + Na_2CO_3 = MCO_3 + Na_2SO_4 \qquad (10-24)$$

10.1.2.2. PROPRIETĂȚI

Așa cum rezultă din tabela 10—1, carbonații de Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn și Cd în starea de oxidare (II), cristalizează în rețele trigonale de tipul calcitei (fig. 10—1), fiind izomorfi, cei alcalini, de Tl(I) precum și carbonații bazici de Cu(II), în rețele monocline, iar carbonații de Ca, Sr, Ba, Pb și Mn în rețele rombice de tipul aragonitei, formînd de asemenea o serie izomorfă. Carbonații de actinil AnO_2CO_3; An = U, Pu, Am formează straturi de bipiramide hexagonale plane, cu coordinanță opt.

Carbonații de tip $M_2^ICO_3$ sînt substanțe alb incolore, sau galben-galben brun în cazul celor de Cu(I), Ag și Hg(I) (tabela 10—2), în opoziție cu cei de tipul $M^{II}CO_3$ foarte variat colorați de la alb-incolor, la galben, roz, roșu-violet, verzui pînă la cenușiu (tabela 10—3). Lantanidele și elementele din grupa III *B* în general formează carbonați de culoare albă cu unele excepții ($Pr_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ verde, etc.) (tabela 10—4).

Tabela 10—1

Structura cristalină a unor carbonați metalici

Sistemul cristalin	*Exemple*
Trigonal (calcită)	$MgCo_3$, $CaCO_3$, $MnCO_3$, $FeCO_3$, $CoCO_3$, $ZnCO_3$, $CdCO_3$
Monoclin	Li_2CO_3, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, Rb_2CO_3, Cs_2CO_3, K_2CO_3, Tl_2CO_3, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
Rombic (aragonită)	$CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $PbCO_3$, $MnCO_3$, $NiCO_3$, $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$
Triclin	$La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$,
Hexagonal	$BeCO_3 \cdot 4H_2O$, UO_2CO_3, PuO_2CO_3, AmO_2CO_3

Carbonații alcalini se topesc fără descompunere la temperaturi cuprinse între 837°—894°C în afara celui de Li care se topește la 618°C. Asemănător se comportă și carbonatul de Tl(I), cu *p.t.* = 273°C. Carbonații elementelor alcalino-pămîntoase (Be, Ca, Sr, Ba) disociază termic la temperaturi între 800°—1500°C conform echilibrului:

$$MCO_3 \xrightleftharpoons{800°-1500°C} MO + CO_2 \qquad (10-25)$$

Carbonații de Mg, Pb, Zn și Cd, precum și ai metalelor tranziționale (Sc, Y, La, Ln, Mn, Fe, Co, Ni) disociază termic la temperaturi mai scă-

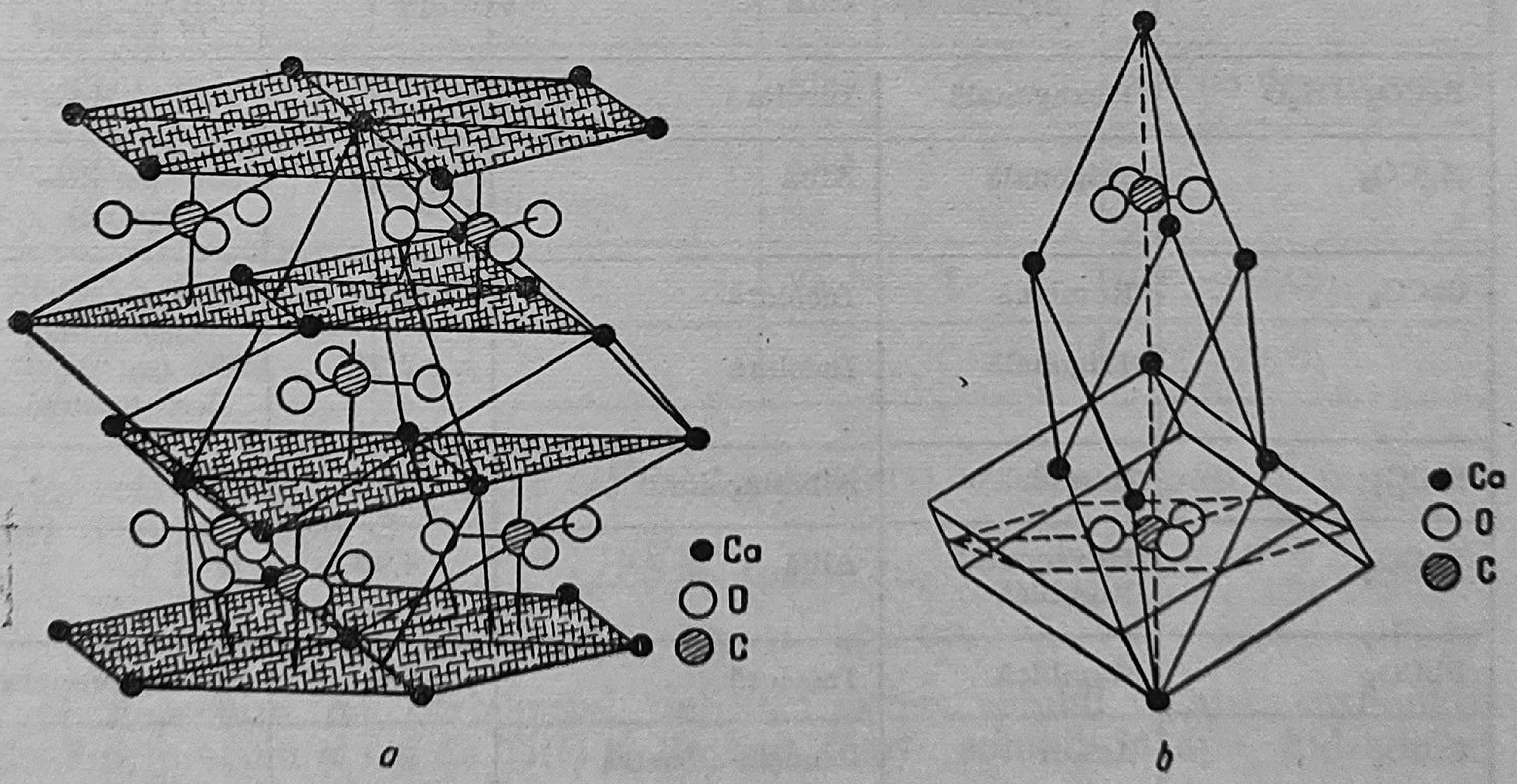


Fig. 10.1 Structura calcitei $CaCO_3$:
a — rețea trigonală; *b* — scalenoedru.

Tabela 10–2

Carbonaţi de tipul $M^{I}_2CO_3$

Compusul	*Structura, (forma), aspect*	*Culoarea*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C*
Li_2CO_3	Monoclină	Albă-incoloră	2,11	618
Na_2CO_3	Pulverulent	Albă	2,50	851
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	Monoclină	Albă	1,44	32,5
K_2CO_3	Monoclină	Incoloră	2,42	891
Rb_2CO_3	Monoclină	Incoloră		837
Cs_2CO_3	Monoclină	Incoloră		610
Tl_2CO_3	Monoclină	Incoloră	7,11	273
Cu_2CO_3	Pulbere	Galbenă	4,40	
Ag_2CO_3	Pulbere	Galbenă	6,07	218
Hg_2CO_3	Pulbere	Brună-galbenă	5,07	130

Tabela 10–3

Carbonaţi de tipul $M^{II}CO_3$

Compusul	*Structura, (forma), aspect*	*Culoare*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C comportarea la încălzire*
$BeCO_3 \cdot 4H_2O$	Hexagonală	Incoloră		100(−$4H_2O$)
$MgCO_3$	Trigonală	Albă	3,03	350 (se descompune)
$CaCO_3$	Rombică Trigonală	Incoloră Incoloră	2,93 2,71	825 (se descompune) 894 (se descompune)
$SrCO_3$	Rombică	Albă-incoloră	3,70	1497
$BaCO_3$	Hexagonală Rombică	Albă	4,43	1740
$PbCO_3$	Rombică	Incoloră	6,6	Se descompune
$CrCO_3$	Amorf	Cenuşiu-albastră		
$MnCO_3$	Trigonală	Roză, brună	3,12	Se descompune

Tabela 10—3 *(continuare)*

Compusul	*Structura, (forma), aspect*	*Culoarea*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C, comportarea la încălzire*
$FeCO_3$	Trigonală	Cenușie	3,8	Se descompune
$CoCO_3$	Trigonală	Roșie	4,13	Se descompune
$NiCO_3$	Rombică	Verde-deschisă		Se descompune
$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ azurit	Monoclină	Albastră	3,88	Se descompune
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ malachit	Monoclină	Verde-închisă	4,0	Se descompune
$ZnCO_3$	Trigonală	Incoloră	4,44	300 pierde CO_2
$CdCO_3$	Trigonală	Albă	4,25	Se descompune
$HgCO_3 \cdot 2HgO$	Pulbere	Roșie-brună		

Tabela 10—4

Carbonați de tipul $M_2^{III}(CO_3)_3$

Compusul	*Structura, aspect*	*Culoarea*	*Punctul de topire, °C*
$Sc_2(CO_3)_3 \cdot 12H_2O$	Solid	Albă	350 (se descompune)
$Y_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$	Pulbere	Albă-roșietică	
$La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	Triclină	Albă	350 (se descompune)
$Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Prisme Microcristalină	Albă	
$Pr_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	Plăci	Verde	$100(-6H_2O)$
$Dy_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$	Solid		$150(-3H_2O)$

zute, între 350°—400°C, iar cei de Ag și Hg(I) se descompun la temperaturi de circa 130°C:

$$Ag_2CO_3 \rightarrow Ag_2O + CO_2 \qquad (10-26)$$

$$Hg_2CO_3 \rightarrow HgO + Hg + CO_2 \qquad (10-27)$$

Spre deosebire de carbonatul de litiu, greu solubil în apă, carbonații alcalini, precum și cei de Tl(I) și Be sînt foarte solubili în apă, hidrolizînd cu reacții puternic alcaline:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + HO^- \qquad (10-28)$$

Restul carbonaţilor de Li, Mg, Ca, Sr, Ba, precum şi cei ai elementelor tranziţionale sînt greu solubili în apa lipsită de CO_2, uşor solubili în apa saturată cu CO_2 conform reacţiei generale:

$$MCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons M(HCO_3)_2 \qquad (10-29)$$

Prin tratarea carbonaţilor cu acizi minerali, se pune în libertate acidul carbonic, care ulterior se descompune în CO_2 şi H_2O:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O \qquad (10-30)$$

Na_2CO_3 este higroscopic, iar K_2CO_3 şi Rb_2CO_3 sînt delicvescenţi. Majoritatea carbonaţilor au proprietăţi diamagnetice, iar cei de Fe şi Co paramagnetice. Hg_2CO_3 fiind fotosensibil, se descompune la acţiunea luminii, iar $CoCO_3$ prezintă birefringenţă asemănător cu calcita $CaCO_3$. Numeroşi carbonaţi au capacitatea de a separa *hidraţi cristalini* cu 2—12 molecule de apă:

$Na_2CO_3 . 10\ H_2O$
$K_2CO_3 \cdot 2\ H_2O$
$Cs_2CO_3 \cdot 3,5\ H_2O$
$BeCO_3 . 4\ H_2O$
$MgCO_3 \cdot 5\ H_2O$
$NiCO_3 . 6\ H_2O$
$Sc_2(CO_3)_3 \cdot 12\ H_2O$
$Y_2(CO_3)_3 \cdot 3\ H_2O$
$La_2(CO_3)_3 \cdot 8\ H_2O$

Carbonaţii de Sc, Y şi La se dizolvă în carbonaţi alcalini trecînd în *carbonato-complecşi* solubili de tipul $M^I[M^{III}(CO_3)_2] \cdot nH_2O$, $M^I = Na, K, Tl, NH_4$ iar $n = 1-12$. Asemănător se comportă şi $NiCO_3$ solubil în carbonaţi alcalini sau de amoniu: $M^I_2[Ni(CO_3)_2] \cdot nH_2O$. Carbonatul de argint reacţionează cu NH_4OH rezultînd o ammină complexă:

$$Ag_2CO_3 + 4NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]_2CO_3 + 4H_2O \qquad (10-31)$$

10.1.3. HIDROGENOCARBONAŢII (CARBONAŢII ACIZI)

Prin tratarea carbonaţilor metalici cu apă saturată cu CO_2, rezultă hidrogenocarbonaţi conform reacţiilor:

$$M^I_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2M^IHCO_3 \qquad (10-32)$$

$$M^{II}CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons M^{II}(HCO_3)_2 \qquad (10-33)$$

Principalii hidrogenocarbonaţi pot fi grupaţi în două clase de tipul:

- M^IHCO_3; $M^I = Na, K, Rb, Cs, Tl$
- $M^{II}(HCO_3)_2$; $M^{II} = Ca, Sr, Ba, Fe, \ldots$

Ionii HCO_3^- au structură plană asemănătoare cu a ionilor de CO_3^{2-}, numai că spre deosebire de aceştia, formează catene infinite prin intermediul legăturilor de hidrogen (fig. 6—32). Sub acţiunea căldurii, ei disociază transformîndu-se în carbonaţi cu degajare de CO_2:

$$2NaHCO_3 \xrightleftharpoons{270°C} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (10-34)$$

Hidrogenocarbonaţii elementelor alcaline sînt puţin solubili în apă, spre deosebire de cei ai elementelor alcalino-pămîntoase mai solubili, în grupă solubilitatea variind invers decît la carbonaţi. În soluţii apoase, se produce hidroliza conform echilibrului:

$$\begin{array}{c} HCO_3^- + HOH \rightleftharpoons H_2CO_3 + HO^- \\ \qquad\qquad\qquad \rightleftharpoons \\ \qquad\qquad\qquad CO_2 + H_2O \end{array} \qquad (10-35)$$

Soluţiile de hidrogenocarbonaţi în contact cu aerul sau la încălzire, depun carbonaţi, de exemplu:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (10-36)$$

Pe baza acestor reacţii se explică formarea peşterilor în urma acţiunii apelor de ploaie încărcate cu CO_2 care dizolvă calcarul sub formă de hidrogenocarbonaţi şi ulterior prin degajare de CO_2 depun $CaCO_3$ (formarea stalactitelor şi stalacmitelor). Prin analogie se explică şi duritatea temporară a apelor, care se înlătură prin fierbere.

10.1.4. CARBONAŢI BAZICI

Elementele divalente din grupele principale (Be, Mg, Pb), dar mai ales cele tranziţionale (Ni, Cu, Zn, Cd, ...) separă adesea carbonaţi bazici sub formă generală: $xM^{II}CO_3 \cdot yM^{II}(OH)_2 \cdot nH_2O$ unde $x = 1-4$; $y = 1-5$; $n = 0-4$, ce pot fi clasificaţi în:

$2MCO_3 \cdot M(OH)_2$ M = Cu, Pb; $4MCO_3 \cdot M(OH)_2$ M = Mg, Ni;
$3MCO_3 \cdot M(OH)_2$ M = Zn, Cd, Ni; $MCO_3 \cdot 2M(OH)_2$ M = Be, Zn.

Carbonaţii de Bi şi Hg(II) sînt de forma: $(BiO)_2CO_3$ şi $Hg_4O_3CO_3$. Sinteza lor se realizează prin tratare la cald a sărurilor de Be, Mg, Pb, Bi, Cu, Zn, Cd sau Hg(II) cu carbonaţi alcalini sau de amoniu:

$$4MSO_4 + 4Na_2CO_3 + H_2O = 3MCO_3 \cdot M(OH)_2 + 4Na_2SO_4 + CO_2; \; M = Zn, Cd, Ni \qquad (10-37)$$

$$4Hg(NO_3)_2 + 8NaHCO_3 = Hg_4O_3CO_3 + 8NaNO_3 + 4H_2O + 7CO_2 \qquad (10-38)$$

10.1.5. CARBONAŢI DUBLI

Prin topire sau cristalizare a amestecurilor de carbonaţi metalici cu carbonaţi ai metalelor alcaline sau de Tl(I), rezultă carbonaţi dubli de tipul:

- $M_2CO_3 \cdot M^I_2CO_3$; M = Ag, ...; M^I = Na, K, Rb, Cs, Tl;
- $MCO_3 \cdot M^I_2CO_3 \cdot nH_2O$; M = Ca, Mn, Co, Cu, Ni, Mg, ...; M^I = Na, K, Rb, Cs, Tl;
- $M_2(CO_3)_3 \cdot Tl_2CO_3$; M = La, Ce, Nd, Pr, Y, ...

Dintre aceştia $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$ prezintă reţele antiprismatice cu sodiul plasat în golurile octaedrice, $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3$ cristale hexagonale incolore, $CuCO_3 \cdot Na_2CO_3$ cristale clinorombice albastre, iar $MnCO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 4\,H_2O$ cristale violete.

10.1.6. CARBONATO-COMPLECŞI

Combinaţiile unor metale tranziţionale, reacţionează cu soluţiile carbonaţilor alcalini, transformîndu-se în combinaţii complexe în care anionii CO_3^{2-} şi HCO_3^- funcţionează ca liganzi; de exemplu:

$$Th(SO_4)_2 + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2[Th(CO_3)_3] + 2(NH_4)_2SO_4 \qquad (10-39)$$

$$UO_2(NO_3)_2 + 3Na_2CO_3 = Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 2NaNO_3 \qquad (10-40)$$

În deosebi, anionul CO_3^{2-} formează numeroşi *carbonato-complecşi* cu coordinanţă 8, avînd structură sub formă de reţele stratificate constituite din bipiramide hexagonale:

- $M_5^I[M^{III}(CO_3)_4]$; $M^{III} = Y, Sc, Ln$; $M_4^I[M^{IV}(CO_3)_4]$; $M^{IV} = Zr, Hf, Th, U, Pu$
- $M_3^I[AnO_2(CO_3)_2]$; $An = U, Np, Pu, Am$; $M_4^I[AnO_2(CO_3)_3]$; $An = U, Np, Pu$;

M^I = metal alcalin sau NH_4.

$K_5[Eu(CO_3)_4]$ are ca poliedru de coordinare dodecaedrul. Dintre carbonato-complecşi mai amintim pe cei de tipul:

$M_2^I[M^{II}(CO_3)_2]$; $M^{II} = Ni, Cr, \ldots$; $M^I[M^{III}(CO_3)_2]$; $M^{III} = Sc, Y, La, Ln$

Totodată se cunosc numeroşi carbonato-complecşi cu liganzi micşti dintre care menţionăm: $[Ln(CO_3)_3F_2]^{5-}$; $Ln = Pr, Nd, Er$; $(NH_4)_4[Zr(CO_3)_2F_4]$, $K_6[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6] \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_6[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6] \cdot 3H_2O$ cu coordinanţă opt, precum şi compuşii: $[Co(NH_3)_4(CO_3)_2]X$, $[Co(NH_3)_4NO_2(HCO_3)]X$, $[Co(NH_3)_5(HCO_3)]X$; $X = Cl, Br, I$.

10.2. SĂRURILE OXIACIZILOR AZOTULUI

10.2.1. AZOTIŢII METALICI

Acidul azotos HNO_2, un acid slab, deşi nu a putut fi izolat în stare pură nici măcar în soluţie, formează săruri relativ stabile numite *azotiţi (nitriţi)* de tipul:

- M^INO_2; $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Hg$;
- $M^{II}(NO_2)_2$; $M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, \ldots$;
- $M^{III}(NO_2)_3$; $M^{III} = Al, Cr, Fe, \ldots$

Metalele grele divalente, au tendinţă să genereze azotiţi bazici.

10.2.1.1. METODE DE PREPARARE

a) Descompunerea termică a azotaţilor alcalini:

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2 \qquad (10-41)$$

b) Reducerea azotaţilor cu agenţi reducători cum sînt: cocsul, Fe, FeS, FeO, SO_2, S, CO_2, Pb:

$$NaNO_3 + Pb = NaNO_2 + PbO \qquad (10-42)$$

c) Reacţia dintre oxid şi dioxid de azot cu hidroxizi sau carbonaţi alcalini:

$$Na_2CO_3 + NO_2 + NO = 2NaNO_2 + CO_2 \qquad (10-43)$$

d) Prin reacţii de dublu schimb, în cazul azotiţilor cu solubilitate scăzută:

$$2NaNO_2 + MCl_2 \rightleftharpoons M(NO_2)_2 + 2NaCl; \quad M = Ca, Sr, Ba, Pb, \qquad (10-44)$$

10.2.1.2. PROPRIETĂŢI

Azotiţii sînt substanţe alb-incolore sau slab gălbui ($CsNO_2$, $Hg_2(NO_2)_2$, cristaline sau sub formă de pulberi amorfe. Dintre compuşii cristalini, $NaNO_2$ prezintă reţea rombică (fig. 10—2), KNO_2 reţea monoclină (fig. 10—3), iar $Ca(NO_2)_2 \cdot H_2O$, $Sr(NO_2)_2 \cdot 2H_2O$ şi $Ba(NO_2)_2 \cdot 2H_2O$ reţele hexagonale. În tabela 10—5 se descriu cîţiva azotiţi mai importanţi.

Azotiţii metalelor alcaline şi ai metalelor nobile se obţin în stare anhidră, spre deosebire de cei ai metalelor alcalino-pămîntoase, capabili să cristalizeze cu una sau două molecule de apă, $Ca(NO_2)_2 \cdot H_2O$ fiind delicvescent.

Derivaţii metalelor alcaline sînt solubili în apă şi higroscopici spre deosebire de $AgNO_2$ şi $Hg_2(NO_2)_2$ foarte greu solubili. De altfel, azotitul de Hg(I) se descompune prin tratare cu apă la rece.

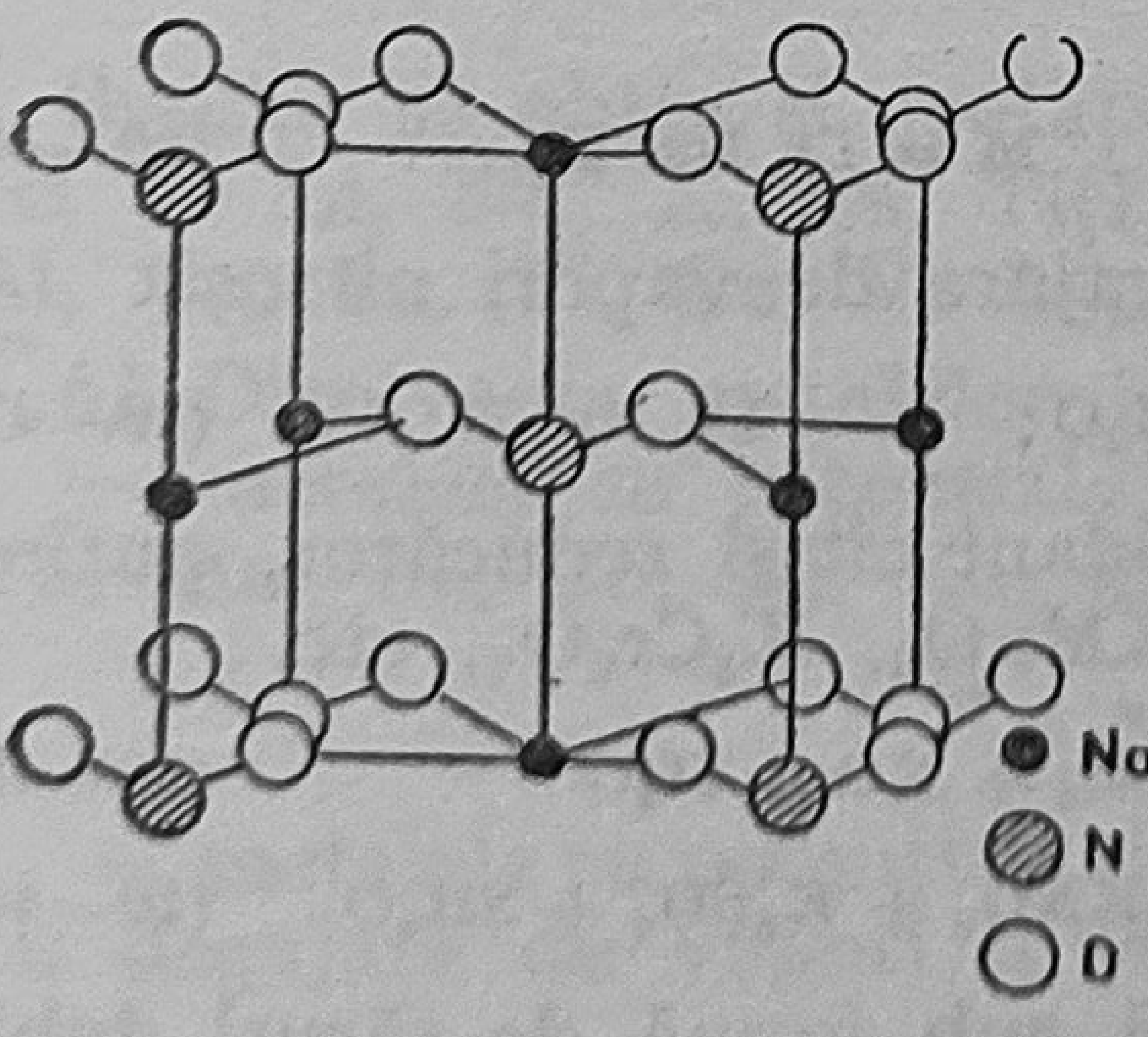


Fig. 10.2 Structura rombică a $NaNO_2$.

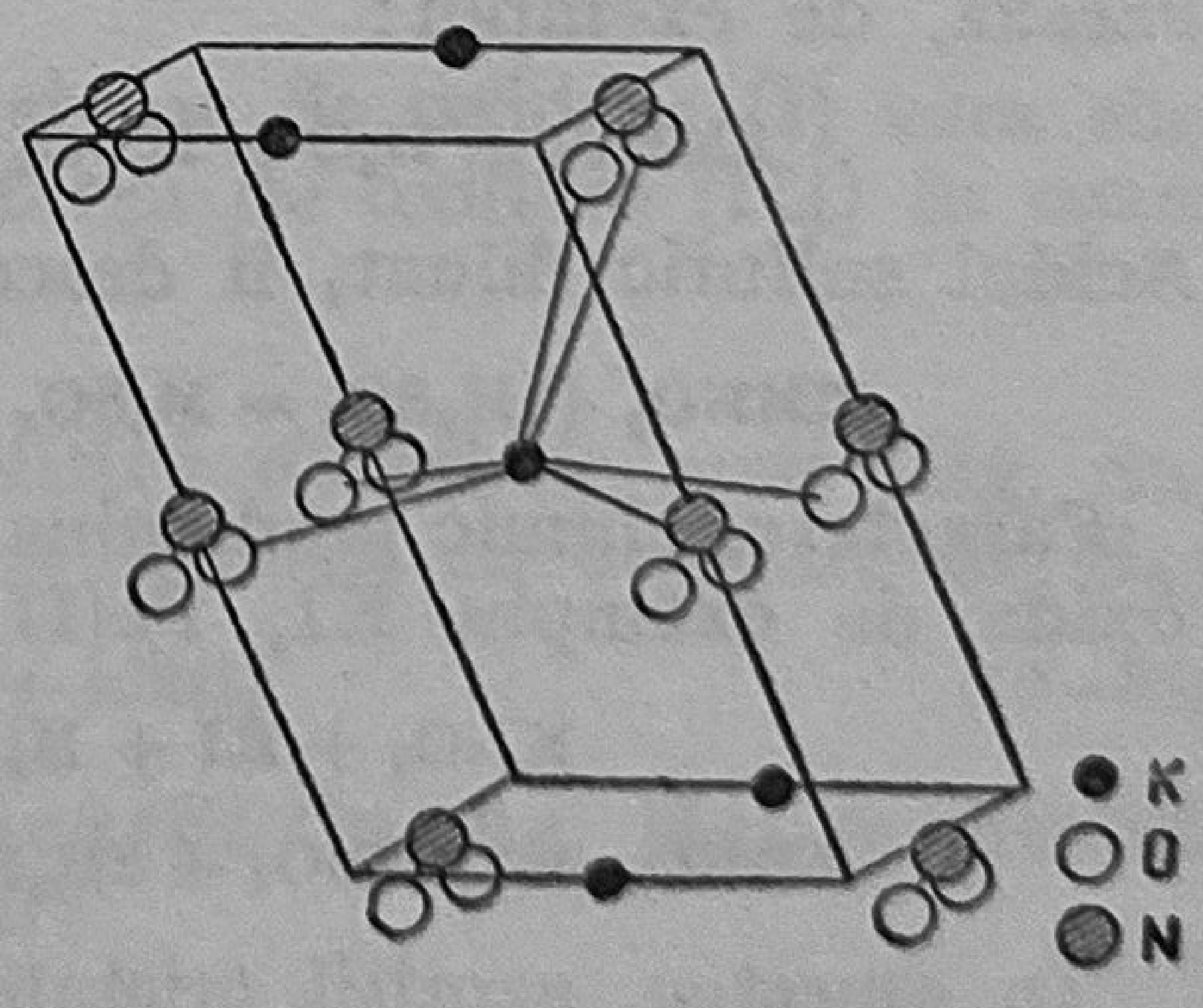


Fig. 10.3 Structura monoclină a KNO_2.

Tabela 10–5

Exemple de azotiţi metalici

Compusul	*Forma cristalină, aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Densitatea, g/cm³*
$LiNO_2 \cdot H_2O$	Ace netede	Albă, solubil în apă, alcool, se descompune la 100 °C	1,61
$NaNO_2$	Rombică	Incolor, galben, solubil în apă, higroscopic, *p.t.* = 271 °C	2,61
KNO_2	Rombică Monoclină	Incolor, solubil în apă şi alcool *p.t.* = 387 °C	1,91
$CsNO_2$	Cristale	Galbenă, solubil în apă	
$Ca(NO_2)_2 \cdot H_2O$	Hexagonală	Incolor-gălbuie, solubil în apă delicvescent, greu solubil în alcool	2,23
$Sr(NO_2)_2 \cdot 2H_2O$	Hexagonală	Solubil în apă, se descompune la 240 °C	2,40
$Ba(NO_2)_2 \cdot 2H_2O$	Hexagonală	Incolor-galben, solubil în apă, greu solubil în alcool	3,17
$Cu(NO_2)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	Pulbere	Verde, greu solubil în apă, solubil în amoniac	
$AgNO_2$	Rombică	Albă, greu solubil în apă, se descompune la 140 °C, solubil în amoniac	4,45
$Hg_2(NO_2)_2$		Galbenă, se descompune în apă rece se descompune la 100 °C	7,33

Prin încălzire, azotiţii metalelor alcaline, cu excepţia celui de litiu, se topesc fără descompunere, pe cînd cei ai metalelor alcalino-pămîntoase, de litiu şi ai elementelor tranziţionale, se descompun la temperaturi relativ joase (75—220 °C) trecînd în azotaţi cu degajare de azot, oxid şi dioxid de azot. Azotiţii metalelor nobile şi de mercur se descompun cu separare de metal:

$$2MNO_2 = MNO_3 + M + NO; \quad M = Ag, Hg, \ldots \qquad (10-45)$$

Stabilitatea azotiţilor în soluţii apoase, în general este mică, transformîndu-se cu uşurinţă în azotaţi, în urma oxidării cu oxigenul din aer. În contact cu apa, azotiţii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase hidrolizează, de exemplu:

$$3MNO_2 + H_2O = MNO_3 + 2NO + 2MOH; \quad M = Li, Na, K, \ldots \qquad (10-46)$$

Acidul sulfuric diluat, îi descompune cu degajare de vapori nitroşi:

$$2MNO_2 + H_2SO_4 = M_2SO_4 + NO + NO_2 + H_2O; \quad M = Li, Na, K, \ldots \qquad (10-47)$$

Caracterul chimic predominant, este atît oxidant cît şi reducător, putînd oxida de exemplu KI, Fe(II) sau reduce $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, etc.:

$$KNO_2 + KI + H_2SO_4 = 1/2I_2 + K_2SO_4 + NO + H_2O \qquad (10-48)$$

$$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5KNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O \qquad (10-49)$$

În amestec, azotiţii cristalizează împreună sub formă de săruri duble foarte stabile: $AgNO_2 \cdot MNO_2$; $Hg(NO_2)_2 \cdot 2MNO_2$; $Pb(NO_2)_2 \cdot 2MNO_2$; $M = Li, Na, K, Rb, Cs$.

Ionul azotit, are capacitatea de a funcţiona ca ligand în cadrul combinaţiilor complexe, în una din cele două forme tautomere nitro (NO_2^-) sau nitrito (ONO^-) formînd complecşi (v. cap. 11.) de tipul:

- $M_3^I[Co(NO_2)_6]$; $M_3^I[Rh(NO_2)_6]$; $M_3^I[Ir(NO_2)_6]$; $M^I = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$, cu reţea cubică (fig. 11–12);
- $Ag[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ cu reţea tetragonală;
- $[Co(NO_2)(NH_3)_5]X_2$ – galben şi $[Co(ONO)(NH_3)_5]X_2$ – roz-roşu;
- $[UO_2(NO_2)_2(H_2O)_2]\cdot 4H_2O$; $PbK_2[Fe(NO_2)_6]$

Azotiţii, în special cei ai metalelor alcaline se utilizează ca reducători şi oxidanţi în industria chimică, de exemplu la fabricarea coloranţilor şi în medicină.

10.2.2. AZOTAŢII METALICI

Acidul azotic fiind un acid monobazic formează săruri normale de tip $M(NO_3)_n$ cu $n = 1-4$, denumite *azotaţi sau nitraţi*. Totodată se mai cunosc *azotaţi bazici* (produşi de hidroliză), *azotaţi dubli* şi *azotaţi complecşi*.

Ionul NO_3^- asemănîndu-se mult cu ionul CO_3^{2-} are o structură triunghiulară rezultată prin hibridizări *sp*², perfect simetrică şi unghiuri coplanare de 120°, în care fiecare legătură are un caracter parţial de legătură dublă, atomii de oxigen fiind consideraţi pe rînd dublu sau simplu legaţi.

10.2.2.1. METODE DE PREPARARE

a) Tratarea cu acid azotic a oxizilor, hidroxizilor sau carbonaţilor metalici:

$$MO + 2HNO_3 = M(NO_3)_2 + H_2O \qquad (10-50)$$

$$M(OH)_2 + 2HNO_3 = M(NO_3)_2 + 2H_2O \qquad (10-51)$$

$$MCO_3 + 2HNO_3 = M(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O \qquad (10-52)$$

M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg

Similar se obţin şi azotaţii metalelor în starea de oxidare (I) cum sînt cei de Li, Na, K, Cs, Tl(I), Ag sau în starea de oxidare (III) în cazul Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Ln, Cr, Fe,...

b) Dizolvarea metalelor în acid azotic:

— metalele cu potenţiale de oxidare pozitive destul de mari (Mg, Sn, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Al, In, Tl) se dizolvă cu degajare de H_2:

$$M + nHNO_3 = M(NO_3)_n + n/2H_2 \qquad (10-53)$$

— metalele cu potenţiale de oxidare negative (Bi, Cu, Ag, Hg) se dizolvă cu degajare de vapori nitroşi, de exemplu:

$$3Cu + 8NHO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O \qquad (10-54)$$

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O \qquad (10-55)$$

c) Tratarea oxizilor, hidroxizilor sau carbonaţilor cu oxizi de azot în curent de aer:

$$2NaOH + NO_2 + NO + O_2 = 2NaNO_3 + H_2O \tag{10–56}$$

$$Na_2CO_3 + NO_2 + NO + O_2 = 2NaNO_3 + CO_2 \tag{10–57}$$

d) Prin reacţii de dublu schimb:

$$BeSO_4 + Ba(NO_3)_2 = Be(NO_3)_2 + BaSO_4 \tag{10–58}$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ba(NO_3)_2 = 2Al(NO_3)_3 + 3BaSO_4 \tag{10–59}$$

În cazul antimoniului şi bismutului, reacţiile de sinteză se realizează în soluţii acetonice, spre a evita hidroliza:

$$SbCl_3 + 3AgNO_3 = Sb(NO_3)_3 + 3AgCl \tag{10–60}$$

$$BiCl_3 + 3AgNO_3 = Bi(NO_3)_3 + 3AgCl \tag{10–61}$$

e) Uneori pentru obţinerea unor azotaţi, cum sînt cei de zirconiu sau mercur (I) se folosesc metode speciale:

$$H_2ZrO_3 + 4HNO_3 = Zr(NO_3)_4 + 3H_2O \tag{10–62}$$

$$Hg(NO_3)_2 + Hg \rightleftharpoons Hg_2(NO_3)_2 \tag{10–63}$$

$$2AgNO_3 + 4Hg = Hg_2(NO_3)_2 + 2AgHg \tag{10–64}$$

10.2.2.2. PROPRIETĂŢI

Dintre azotaţii alcalini, numai $LiNO_3$ şi $NaNO_3$ cristalizează într-o singură reţea şi anume trigonală de tip calcită (fig. 10—2) fiind izomorfi cu azotaţii de potasiu şi taliu (I). Ceilalţi azotaţi ai metalelor alcaline se prezintă polimorfi (tabela 10—6). Azotaţii de Ca, Sr, Ba şi Pb(II) izomorfi, crista-

Tabela 10—6

Structura cristalină a unor azotaţi metalici

Sistemul cristalin	*Exemple*
Cubic	$RbNO_3$, $CsNO_3$, $TlNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Pb (NO_3)_2$
Tetragonal	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Rombic	KNO_3, $RbNO_3$, $TlNO_3$, $AgNO_3$, $Pd(NO_3)_2$, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Monoclin	$Mg(NO_2)_2 \cdot 6H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Tl(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Triclin	$RbNO_3$, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $H[Au(NO_3)_4] \cdot 3H_2O$
Trigonal (calcită)	$LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3, $TlNO_3$, $Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$
Hexagonal	$RbNO_3$, $CsNO_3$

lizează în sistemul cubic (fig. 10—4), iar cel de zinc în sistemul tetragonal. Numeroşi azotaţi cristalizează în reţele monocline [Mg,Pb(II), Mn(II), Co(II), Hg(I), Tl(III), Cr(III), Fe(III)], rombice (Ag, Pd(II), UO_2^{2+}, Al, Fe(III)) sau tricline [Bi, La, Ln, Au(III)]. Azotaţii de tipul $M(NO_3)_4$; M = Sn, Ti, Zr, Pr şi Pu au simetrie dodecaedrică cu coordinare opt.

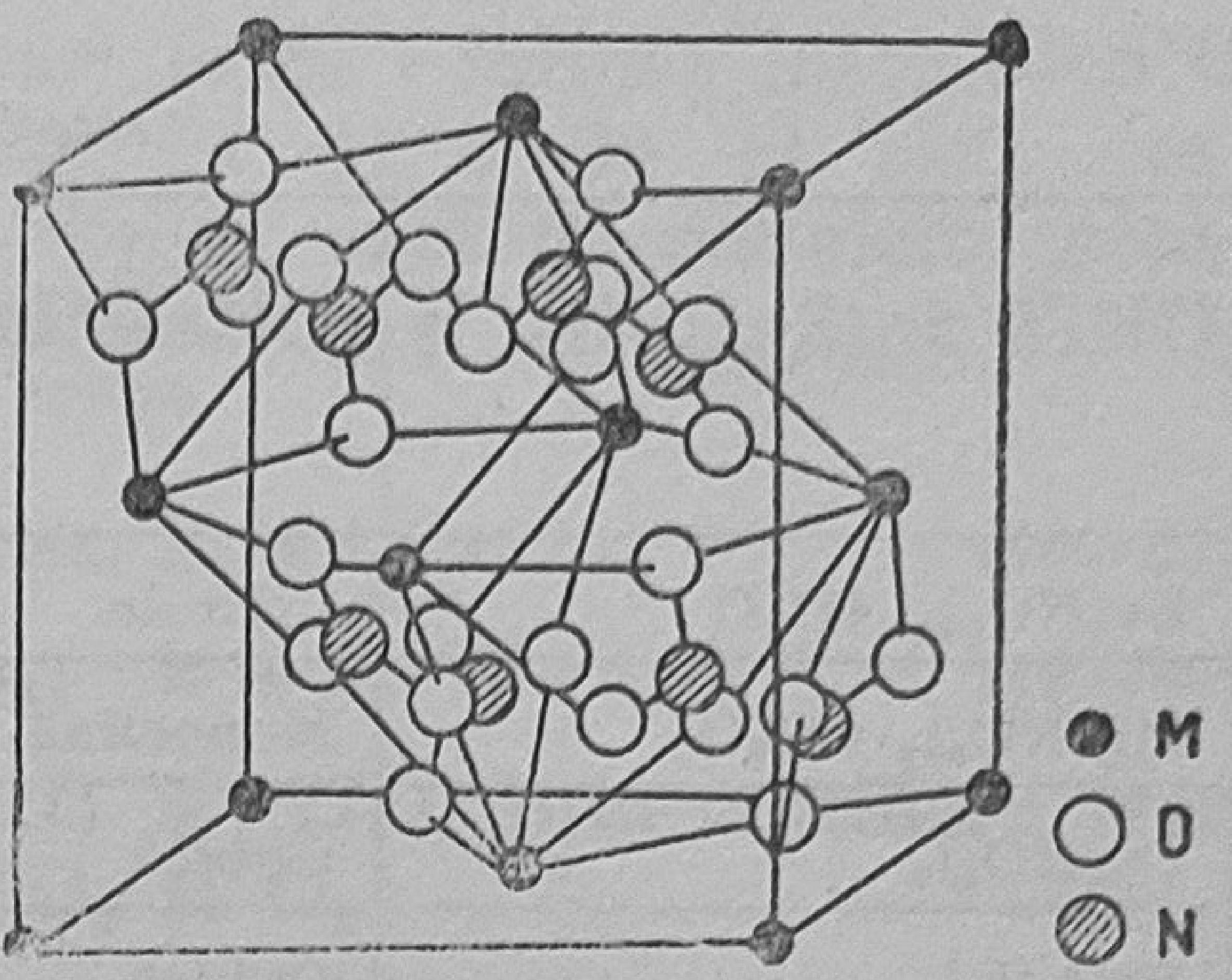


Fig. 10.4 Structura cubică a azotaţilor de Ca, Sr, Ba şi Pb.

Majoritatea azotaţilor sînt substanţe cristaline alb incolore. Printre aceştia se numără azotaţii elementelor alcaline, alcalino-pămîntoase (tabela 10—7 şi 10—8) precum şi azotaţii de Al, Ga, In, Tl, Pb, Sb, Bi, Sc, Y, La, Ce, Zr, Cu(I), Ag, Zn, Cd, Hg(I), Hg(II) şi Th (tabela 10—9). Un număr restrîns de azotaţi ai elementelor tranziţionale sînt coloraţi în galben (Au(III), Sm, Dy, UO_2^{2+}), roz la purpuriu (Mn(II), Cr(III)), roşii (Co(III), Ce(III)), verzui la verde (Cu(II) anhidru, Fe(II), Fe(III), Ni(II), Pr), galben-brun (Pd(II), Rh(II)), albastru ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$).

Tabela 10—7

Azotaţi de tipul M^INO_3

Compusul	*Structura, aspect*	*Culoarea*	*Densitatea,* g/cm³	*Punctul de fierbere,* °C
$LiNO_3$	Trigonală	Incoloră	2,38	255
$NaNO_3$	Trigonală	Incoloră	2,26	306,8
KNO_3	Trigonală Rombică	Incoloră	2,10	334
$RbNO_3$	Hexagonală, triclină, rombică, cubică	Incoloră	3,11	313
$CsNO_3$	Cubică Hexagonală	Incoloră, strălucitoare	3,68	414
$TlNO_3$	α-Cubică β-Trigonală γ-Rombică	Incoloră	5,55	206
$CuNO_3$	Pulbere	Albă		
$AgNO_3$	Ortorombică	Incoloră	4,45	208,6
$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	Monoclină	Incoloră	4,79	70

Tabela 10–8

Azotați de tipul $M^{II}(NO_3)_2$

Compusul	*Structura, aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C*
$Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Cristale	Incoloră, delicvescent	1,55	60
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Monoclină	Incoloră, delicvescent	1,46	95
$Ca(NO_3)_2$	Cubică	Incoloră, higroscopic	2,36	561
$Sr(NO_3)_2$	Cubică	Incoloră	2,98	570
$Ba(NO_3)_2$	Cubică	Incoloră	3,24	592
$Pb(NO_3)_2$	Cubică, Monoclină	Incoloră	4,53	470
$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Monoclină	Alb-roză, incoloră	1,82	25,8
$Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Rombică	Verde	1,03	60,5
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Monoclină	Roșie, delicvescent	1,87	<100
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Monoclină	Verde, delicvescent	2,05	56,7
$Pd(NO_3)_2$	Rombică	Galbenă-brună, delicvescent		
$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Prisme	Albastră, delicvescent	2,07	26,4
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Tetragonală	Incoloră	2,06	36,4
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Cristale aciculare	Incoloră, higroscopic	2,45	59,4
$Hg(NO_3)_2 \cdot nH_2O$	Cristale, Pulbere	Incoloră, albă, delicvescent	4,39	79
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Rombică	Galbenă, delicvescent	2,80	60,2

Tabela 10–9

Azotați de tipul $M^{III}(NO_3)_3$

Compusul	*Structura, aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Punctul de topire, °C*
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Rombică	Incoloră, delicvescent	70
$Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$	Cristale	Albă, delicvescent	110
$In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	Plăci	Incoloră, delicvescent	
$Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	Romboedrică	Incoloră, delicvescent	100
$Sb(NO_3)_3$	Cristale	Incoloră	
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Triclină	Incoloră, delicvescent	30
$Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$	Pulbere	Incoloră, delicvescent	150
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Prisme	Incoloră, delicvescent	100
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Triclină	Incoloră, delicvescent	40
$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Monoclină	Purpurie	37
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Monoclină	Verde-pal, delicvescent	47,2
$Rh(NO_3)_3$	Pulbere	Brună-galbenă	
$H[Au(NO_3)_4] \cdot 3H_2O$	Triclină	Galbenă	72

Azotaţii în general se topesc la temperaturi joase cuprinse între 25,8°C ($Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) şi 470°C ($Pb(NO_3)_2$, cei de Ag şi de Tl fără descompunere. Prin încălzire peste punctul de topire, azotaţii metalelor alcaline cu excepţia celui de litiu trec în azotiţi. $LiNO_3$ şi asemănător $TlNO_3$ se transformă în oxizi:

$$2MNO_3 = 2MNO_2 + O_2; \quad M{=}Na,\ K,\ Rb,\ Cs \qquad (10-65)$$

$$2MNO_3 = M_2O + 2NO_2 + 1/2O_2; \quad M = Li,\ Tl \qquad (10-66)$$

Azotaţii metalelor în stările de oxidare (II) şi (III), prin calcinare trec în oxizii corespunzători cu degajare de NO_2 şi O_2:

$$M(NO_3)_2 = MO + 2NO_2 + 1/2O_2 \qquad (10-67)$$

M = Be, Mg, Sr, Pb, Co, Pd, Zn, Cd,

$$2M(NO_3)_3 = M_2O_3 + 6NO_2 + 3/2O_2 \qquad (10-68)$$

M = Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Ce, Co,...

Prin calcinare, azotaţii metalelor nobile se descompun în metal, NO_2 şi O_2:

$$Au(NO_3)_3 = Au + 3NO_2 + 3/2O_2 \qquad (10-69)$$

Dacă în soluţii apoase, azotaţii nu au proprietăţi oxidante, întocmai ca şi cloraţii, prin uscare la temperaturi ridicate, devin puternic oxidanţi datorită degajării de oxigen. Pe această proprietate se bazează utilizarea KNO_3 la fabricarea prafului de puşcă, în amestec cu sulf şi cărbune.

Cristalele de $Ba(NO_3)_2$ şi $Pb(NO_3)_2$ au proprietăţi birefringente, iar cele de $Pb(NO_3)_2$ manifestă fenomenul de piezoelectricitate. Sub acţiunea radiaţiilor X, azotatul de stronţiu devine fluorescent. Azotaţii de Rb, Cs, Sr, Pb, Ag şi Hg(II) au proprietăţi diamagnetice, iar $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ paramagnetice.

Azotaţii metalelor se dizolvă uşor în apă, în opoziţie cu azotaţii bazici greu solubili: $BiONO_3 \cdot H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, $Hg(OH)NO_3 \cdot H_2O$, $Hg_3O_2(NO_3)_2$. De asemenea majoritatea azotaţilor sînt uşor solubili în alcool cu excepţia celor de K, Cs, Sr, Ba, Tl(I), Bi, Rh(III), Ag şi Hg(II) cu solubilitate foarte mică. Unii azotaţi, cum sînt cei de Li, Sr, Pb, Mn, Cd se dizolvă în amoniac lichid. Spre deosebire de azotaţii de K, Rb şi Cs care nu sînt higroscopici, cei de Na, Ca, Bi, Zr, Fe(III), Cd şi Au(III) se dovedesc foarte higroscopici, iar azotaţii de Li, Be, Mg, Al, Ca, In, Tl, Y, Sc, Ni, Pd(II), Cu(II), Hg(II), Th şi UO_2^{2+} foarte delicvescenţi.

Azotaţii metalelor din grupele III *A* — VI *A* şi cei ai metalelor tranziţionale, hidrolizează cu apa în mod asemănător cu halogenurile sau alte săruri solubile:

$$Al(NO_3)_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3HNO_3 \qquad (10-70)$$

$$Pb(NO_3)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_2 + 2HNO_3 \qquad (10-71)$$

În general, la temperaturi ridicate, azotaţii se reduc la metal în atmosferă de hidrogen. De exemplu:

$$Ba(NO_3)_2 + 9H_2 = Ba + 2NH_3 + 6H_2O \qquad (10-72)$$

$$AgNO_3 + 9/2H_2 = Ag + NH_3 + 3H_2O \qquad (10-73)$$

Spre deosebire de azotații metalelor alcaline, substanțe anhidre, marea majoritate a azotaților metalici formează *cristalohidrați* cu 0,5—9 molecule de apă, descriși în tabela 10—10. Dintre azotații alcalini numai azotatul de litiu separă un cristalohidrat $LiNO_3 \cdot 1/2H_2O$.

Tabela 10—10

Cristalohidrați ai azotaților metalici

Tipul de cristalohidrat	M	*Tipul de cristalohidrat*	M
$LiNO_3 \cdot 1/2H_2O$	Li	$M(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	Be, Mg, Ca, Ba, Mn, Co, Ni, Rh, Zn, Cd, Hg
$M(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ $M(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	Be, Ca, Co, Cu In, Tl, Y, Cr, Mn	$M(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $M(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$	Be, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cd Sc, Mn
$M(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$	Bi, Co Zr	$M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $M(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Mg, Fe, Co, Ni, Ca, Zn, Cd, UO_2^{2+} Al, Y, La, Mn
$Cr(NO_3)_3 \cdot 7{,}5H_2O$ $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$	Cr Ga	$M(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ $M(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Fe, Co, Ni, Cu, Zn Al, Co, Fe

10.2.2.3. AZOTAȚII BAZICI

Azotații de Sb, Bi, Ti, Zr, V, Au, Hg(I) și Hg(II) tratați cu apă hidrolizează rezultînd săruri bazice. De exemplu:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightleftharpoons Bi(NO_3)_2OH + HNO_3 \qquad (10-74)$$

$$Zr(NO_3)_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2[ZrO(NO_3)_4] \qquad (10-75)$$

$$Au(NO_3)_3 + H_2O \rightleftharpoons AuONO_3 + 2HNO_3 \qquad (10-76)$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2O \rightleftharpoons Hg_2(OH)NO_3 + HNO_3 \qquad (10-77)$$

Uneori hidroliza poate decurge pe căi diferite, rezultînd în cazul bismutului compuși de forma $BiONO_3$ sau $BiONO_3 \cdot BiOOH$, iar în cazul mercurului $Hg_3O_2(NO_3)_2$.

O altă cale de sinteză a azotaților bazici este tratarea azotaților normali cu hidroxizi alcalini. De exemplu:

$$Pb(NO_3)_2 + KOH = Pb(OH)NO_3 + KNO_3 \qquad (10-78)$$

Azotații bazici pot fi grupați în următoarele tipuri mai importante:

- $M(NO_3)_2 \cdot M(OH)_2$; M = Mg, Cd ;
- $M(OH)NO_3$; M = Mn, Ni, Zn, Hg, Pb;
- $M(OH)_2NO_3$; M = Fe, Cr
- $MONO_3$; M = Bi, La, Au;

$M(NO_3)_2 \cdot 3\,M(OH)_2$: M = Mg, Co, Ni, Cu, Cd, Zn

$M(OH)(NO_3)_2$; M = Fe, Cr;

$M(NO_3)_2 \cdot 2MO$; M = Co, Ni;

$M_6O_5(NO_3)_8$: M = Y, La.

Diazotatul bazic de zirconiu tetrahidratat $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ este constituit din punct de vedere structural din lanţuri în zigzag, de dodecaedrii uniţi printr-o muchie şi cu legături prin punţi de hidroxil: $[(NO_3)Zr(\mu-OH)_2(H_2O)_4]_n^{n+}$.

De asemenea se mai cunosc numeroşi alţi *azotaţi bazici* cum sînt: $Pb_3(OH)_4(NO_3)_2$, $Pb_3(OH)_5NO_3$, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 3NiO$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 7CdO$, $BiONO_3 \cdot BiOOH$, $Hg_2(NO_3)_2 \cdot Hg_2O$, $Hg_3O_2(NO_3)_2$, $La_2O_3 \cdot LaNO_3$.

10.2.2.4. AZOTAŢII DUBLI

Un interes deosebit îl prezintă sărurile duble de tipul: $2M^{III}(NO_3)_3 \cdot 3M^{II}(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ asemănătoare cu alaunii, de la care derivă următoarele subgrupe:

- $2Bi(NO_3)_3 \cdot 3M^{II}(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$; $M^{II} = Mg, Zn, Co, Ni, Cd, \ldots$
- $2La(NO_3)_3 \cdot 3M^{II}(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$; $M^{II} = Mg, Zn, Mn, Ni, Cu, Fe, Cd, \ldots$
- $2M^{III}(NO_3)_3 \cdot 3Mn(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$; $M^{III} = Bi, La, Pr, Nd, Sm, \ldots$
- $2M^{III}(NO_3)_3 \cdot 3Cu(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$; $M^{III} = Ce, Pr, Nd, Sm, \ldots$
- $2M^{III}(NO_3)_3 \cdot 3Ni(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$; $M^{III} = La, Ce, \ldots$

Alte serii importante de azotaţi dubli sînt cele de tipul:

- $M^{II}(NO_3)_2 \cdot M^{IV}(NO_3)_4 \cdot 8H_2O$; $M^{II} = Mn, Co, Ni$; $M^{IV} = Ce, Th$
- $AgNO_3 \cdot nM^{I}NO_3$; $n = 1 - 3$; $M^{I} = Li, Na, K, Rb, Tl, NH_4$
- $M^{II}(NO_3)_2 \cdot Hg_2(NO_3)_2$; $M^{II} = Sr, Ba, Pb, \ldots$

De asemenea se mai cunosc şi alte exemple de azotaţi dubli cum ar fi: $Bi(NO_3)_3 \cdot 2CsNO_3$, $Fe(NO_3)_3 \cdot CsNO_3 \cdot 7H_2O$, $3Ni(NO_3)_2 \cdot 2Ce(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6Cu(NO_3)_2 \cdot 42H_2O$.

10.2.2.5. AZOTATO-COMPLECŞI

Azotatul este un ligand foarte convenabil pentru realizarea de combinaţii complexe datorită posibilităţilor de a funcţiona monodentat, dar mai ales chelatic bidentat, închizînd două sau mai multe inele tetraatomice asemănător cu carbonatul. Astfel, hidraţii azotaţilor de uranil şi neptunil în realitate sînt compuşi complecşi cu structură de bipiramidă hexagonală:

$$[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2] \cdot nH_2O; \quad [NpO_2(NO_3)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$$

Tot actinidele formează cu uşurinţă *trisazotaţi chelatici* cu coordinare hexagonal-bipiramidală: $[AnO_2(NO_3)_3]^-$; An = U, Np, Pu şi $M^{I}[UO_2(NO_3)_3]$, $M^{I} = Rb, Cs, K, Tl, NH_4$.

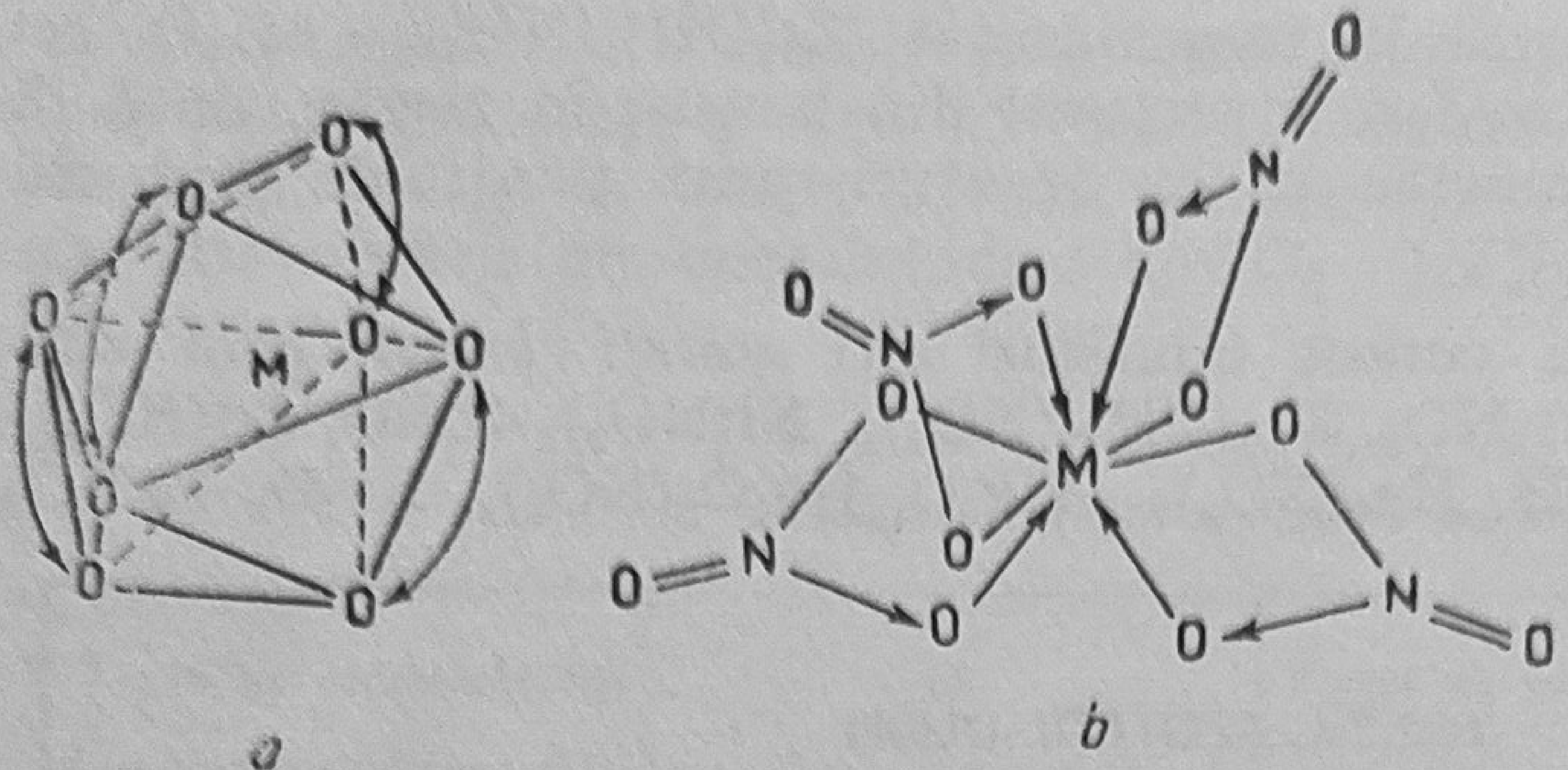


Fig. 10.5 Structura unui tetraazotato-complex:

a — închiderea inelelor chelatice după muchiile unui dodecaedru trigonal; *b* — realizarea legăturilor cu generatorul de complex.

Un număr mare de metale, în special tranziţionale, generează *tetraazotato-complecşi* cu coordinare dodecaedrică, închizînd inele tetraatomice în jurul generatorului de complex (fig. 10—5) de tipul $[M(NO_3)_4]^{n-}$, M = = Be, Al, Ga, In, Pb, Mn, Fe, Co, Zn, Cd, Hg (tabela 10—11).

O serie de elemente printre care se numără Ni, Cu, Pd şi Au nu admit coordinanţa 8, deşi formează *tetraazotato-complecşi :*

$$[M(NO_3)_4]^{2-};\quad M = Ni, Cu, Pd;\quad M^I[Au(NO_3)_4];\quad M^I = K, Rb, Tl, NH_4$$

Anionul *tetraazotato-auric* are structură plan-pătrată cu NO_3^- monodentat, aşa cum s-a constatat experimental în cazul compusului $K[Au(ONO_2)_4]$.

De asemenea, se cunosc penta şi hexa-azotato-complecşi de tipul: $M_2^I[M(NO_3)_5]$; M = In, Tl, La şi $M_3^I[Tl(NO_3)_6]$ precum şi complecşi cu liganzi micşti ca: $[Pd(NO_3)_2(NH_3)_2]$, $H_2[ZrO(NO_3)_4] \cdot 4H_2O$

10.3. SĂRURILE UNOR OXIACIZI AI FOSFORULUI

10.3.1. ORTOFOSFAŢII METALICI

Acidul ortofosforic H_3PO_4 generează următoarele tipuri principale de săruri :

- Ortofosfaţii primari (dihidrogenofosfaţii): $M^IH_2PO_4$; $M^{II}(H_2PO_4)_2$; $M^{III}(H_2PO_4)_3$;
- Ortofosfaţii secundari (hidrogenofosfaţii): $M_2^IHPO_4$; $M^{II}HPO_4$; $M_2^{III}(HPO_4)_3$;
- Ortofosfaţii terţiari: $M_3^IPO_4$; $M_3^{II}(PO_4)_2$; $M^{III}PO_4$.

Tabloul se întregeşte armonios cu încă două grupe importante: *ortofosfaţii dubli* şi *ortofosfaţii complecşi*.

După cum se ştie, ionul PO_4^{3-} are structură tetraedrică, uşor deformată cu fosforul în centru şi hibridizare de tip *sp*³. Datorită existenţei mai multor structuri în rezonanţă şi a delocalizării electronilor, legăturile P-O sînt echivalente.

Tabela 10–11

Tetraazotato-complecşi cu structură dodecaedrică

Compusul	R	*Compusul*	R
$(NO)_2[Be(NO_3)_4]$		$R[Fe(NO_3)_4]$	Cs, NO, $(C_6H_5)_4As$, $(C_2H_5)_2NH_2$, $(C_2H_5)_3NH$, $(C_2H_5)_4N$
$R[Al(NO_3)_4]$	$(CH_3)_4N$, $[CH_3-(CH_2)_7-]_2NHCH_3$	$R[Co(NO_3)_4]$	Na, K, NO, $N(CH_3)_4$, $CH_3-As(C_6H_5)_3$
$NO_2[Ga(NO_3)_4]$		$R_2[Zn(NO_3)_4]$	$C_2H_6NH_3$, $(C_2H_3)_4N$, NO, $(C_6H_5)_4As$
$R[In(NO_3)_4]$	Cs, $(C_2H_5)_4N$	$R_2[Cd(NO_3)_4]$	$(C_2H_5)_2NH_2$
$R_2[Pb(NO_3)_4]$	Na, K, NH_4	$R_2[Hg(NO_3)_4]$	$(CH_3)_4N$, $[CH_3-(CH_2)_7-]_2NHCH_3$
$R[Mn(NO_3)_4]$	$(C_6H_5)_4As$, $(C_6H_5)_3As-CH_3$		

10.3.1.1. METODE DE PREPARARE

a) Neutralizarea stoechiometrică a acidului fosforic cu hidroxizi sau carbonaţi, de exemplu:

$$H_3PO_4 + NaOH \overset{pH \sim 4,6}{\rightleftarrows} NaH_2PO_4 + H_2O \qquad (10-79)$$

$$NaH_2PO_4 + NaOH \overset{pH \sim 9,55}{\rightleftarrows} Na_2HPO_4 + H_2O \qquad (10-80)$$

$$Na_2HPO_4 + NaOH \overset{pH \sim 12.8}{\rightleftarrows} Na_3PO_4 + H_2O \qquad (10-81)$$

b) Dizolvarea oxizilor metalici cu H_3PO_4 în cantităţi stoechiometrice:

$$MO + 2H_3PO_4 = M(H_2PO_4)_2 + H_2O; \quad M = Be, Mg, Ca, \ldots \qquad (10-82)$$

$$3MO + 2H_3PO_4 = M_3(PO_4)_2 + 3H_2O; \quad M = Mg, Sr, Ba, \ldots \qquad (10-83)$$

c) Precipitarea ionilor M^{n+} cu hidrogenofosfat disodic:

$$3M^{2+} + 4Na_2HPO_4 = M_3(PO_4)_2 + 2NaH_2PO_4 + 6Na^+ \qquad (10-84)$$

M = Mn, Zn, Pb, ... În cazul ionului de UO_2^{2+} se obţine UO_2HPO_4:

$$UO_2(NO_3)_2 + Na_2HPO_4 = UO_2HPO_4 + 2NaNO_3 \qquad (10-85)$$

În mod asemănător precipită şi ionii metalelor trivalente, precum şi cei de litiu şi argint:

$$M^{3+} + 2Na_2HPO_4 = MPO_4 + NaH_2PO_4 + 3Na^+; \quad M = Al, Bi, Cr, Fe, \ldots \qquad (10-86)$$

Precipitarea ortofosfaţilor de Ca, Sr şi Mg se face în mediu de hidroxid de amoniu:

$$3M^{2+} + 2Na_2HPO_4 + 2NH_4OH = M_3(PO_4)_2 + 2H_2O + 2NH_4^+ + 4\,Na^+ \qquad (10-87)$$

În aceste condiţii ionii de Cd^{2+} se separă sub formă de $CdNH_4PO_4$:

$$CdSO_4 + Na_2HPO_4 + NH_4OH = CdNH_4PO_4 + Na_2SO_4 + H_2O \qquad (10-88)$$

Sinteza $FePO_4$ este posibilă numai în prezenţa acetatului de sodiu:

$$FeCl_3 + Na_2HPO_4 + CH_3COONa = FePO_4 + 3NaCl + CH_3COOH \qquad (10-89)$$

10.3.1.2. PROPRIETĂŢI

Majoritatea ortofosfaţilor cristalizează în reţele rombice, monocline, tricline sau trigonale (tabela 10–12). Fosfaţii unor elemente trivalente, în special lantanide ($ScPO_4$, YPO_4, $LnPO_4$: Ln = Ce, Pr, Nd, Sm-Lu) au structură tetraedrică de zircon (fig. 7–2*b*) cu coordinare dodecaedrică. Hidrogenofosfatul de calciu dihidratat $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ precum şi fosfaţii unor lantanide dihidrataţi $LnPO_4 \cdot 2H_2O$, Ln = Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, au structură de gips, adică reţea monoclină cu legături de hidrogen intermoleculare (fig. 6–31), dar cu coordinare dodecaedrică. Cu cîteva excepţii,

Tabela 10–12

Structura cristalină a unor fosfaţi metalici

Sistemul cristalin	*Exemple*
Cubic	Ag_3PO_4, $Ba_3(PO_4)_2$
Tetragonal	KH_2PO_4, $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$
Rombic	$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, Li_3PO_4, K_3PO_4, $Sn(H_2PO_4)_2$, $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, $BaHPO_4$, $PbHPO_4$, $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$, $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, $Zn_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$, $CePO_4$, $SrHPO_4$
Monoclin	TlH_2PO_4, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $PbHPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $BiPO_4$,
Trigonal	Ag_2HPO_4, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, $Sr_3(PO_4)_2$
Triclin	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Ba(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $CrPO_4 \cdot 6H_2O$
Hexagonal	$Pb_3(PO_4)_2$, $LaPO_4 \cdot 1/2H_2O$

ortofosfaţii se prezintă sub formă de substanţe alb-incolore (tabelele 10–13, 10–14, 10–15). Dintre cei coloraţi, fosfaţii de Ag, Ce, Dy, Fe, Hg şi UO_2^{2+} sînt gălbui, fosfaţii de Mn, Co roz, cei de Cu şi Cr verzi, iar $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ albastru.

Punctele de topire în general au valori ridicate cuprinse între 837°C (Li_3PO_4) şi 1800°C ($CrPO_4$). Prin încălzire puternică, ortofosfaţii secundari se transformă în *pirofosfaţi*, iar cei primari în *metafosfaţi*:

$$2M_2^{I}HPO_4 \xrightarrow{250°C} M_4^{I}P_2O_7 + H_2O \qquad (10-90)$$

$$2M^{II}HPO_4 \rightarrow M_2^{II}P_2O_7 + H_2O \qquad (10-91)$$

$$nNaH_2PO_4 \rightarrow (NaPO_3)_n + nH_2O \qquad (10-92)$$

În opoziţie cu aceştia, ortofosfaţii terţiari se dovedesc stabili la calcinare desigur sub temperatura de descompunere, peste care trec în oxizii corespunzători. $Be(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ şi $Cu(H_2PO_4)_2$ sînt foarte higroscopici, iar KH_2PO_4, K_2HPO_4 şi K_3PO_4 delicvescenţi. Ortofosfaţii alcalini, cu excepţia Li_3PO_4 care este cea mai greu solubilă combinaţie a litiului, se dizolvă în apă, hidrolizînd cu reacţie alcalină. Asemănător se comportă $Be_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ şi Tl_3PO_4. Ortofosfaţii terţiari ai celorlalte metale, în special tranziţionale, practic sînt insolubili în apă şi alcool. Unii fosfaţi printre care se numără cei de Mg, Ca, Cu, etc., în contact cu apa se descompun conform reacţiilor:

$$M(H_2PO_4)_2 \xrightarrow{H_2O} MHPO_4 + H_3PO_4 \qquad (10-93)$$

$$2AgH_2PO_4 \xrightarrow{H_2O} Ag_2HPO_4 + H_3PO_4 \qquad (10-94)$$

Tabela 10–13

Ortofosfați ai metalelor monovalente

Ortofosfați primari		*Ortofosfați secundari*		*Ortofosfați terțiari*	
Compusul	*Caracteristici*	*Compusul*	*Caracteristici*	*Compusul*	*Caracteristici*
$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	Rombic, incolor, $D = 2,04$, se descompune la 200 °C	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	Monoclin sau rombic, incolor, $D = 1,52$	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	Trigonal, incolor, $D = 1,64$ $p.t. = 73,3$ °C
KH_2PO_4	Tetragonal, incolor, delicvescent, $D = 2,34$, $p.t. = 252$ °C,	K_2HPO_4	Pulbere amorfă, albă, delicvescentă, se descompune la cald	K_3PO_4	Rombic, incolor, delicvescent, $D = 2,56$, $p.t. = 1340$ °C
TlH_2PO_4	Monoclin, incolor, $D = 4,72$ $p.t. = 190$ °C	Tl_2HPO_4	Pulbere albă	Tl_3PO_4	Acicular, incolor, $D = 6,89$
AgH_2PO_4	Cristale incolore	Ag_2HPO_4	Trigonal, alb, se descompune la 110 °C	Ag_3PO_4	Cubic, galben, $D = 6,37$, $p.t. = 849$°C

Tabela 10–14

Ortofosfați ai metalelor divalente

Ortofosfați primari		*Ortofosfați secundari*		*Ortofosfați terțiari*	
Compusul	*Caracteristici*	*Compusul*	*Caracteristici*	*Compusul*	*Caracteristici*
$Be(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Plăci albe, higroscopic	$BeHPO_4 \cdot 3H_2O$	Alb	$Be_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Cristale albe
$Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Alb	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$	Rombic, alb-incolor	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Monoclin, incolor
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	Triclin, incolor, delicvescent	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Monoclin, incolor	$Ca_3(PO_4)_2$	Amorf, alb
$Sr(H_2PO_4)_2$	Alb	$SrHPO_4$	Rombic, incolor	$Sr_3(PO_4)_2$	Trigonal, incolor
$Ba(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	Triclin, incolor	$BaHPO_4$	Rombic, alb	$Ba_3(PO_4)_2$	Cubic, alb-incolor
$Sn(H_2PO_4)_2$	Rombic, alb	$SnHPO_4$	Cristalin, alb	$Sn_3(PO_4)_2$	Amorf, alb
$Pb(H_2PO_4)_2$	Acicular	$PbHPO_4$	Rombic sau monoclin	$Pb_3(PO_4)_2$	Hexagonal, alb-incolor
$Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Prisme incolore	$MnHPO_4$	Rombic, roșu-roz	$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	Rombic, roz
$Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Pulbere	$FeHPO_4$	Pulbere	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Monoclin, alb-albastru
$Cu(H_2PO_4)_2$	Cristale verzi, higroscopice	$CuHPO_4$	Cristale verzi	$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	Rombic, albastru
$Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Triclin, alb			$Zn_3(PO_4)_2$	Rombic, incolor
$Cd(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Triclin, alb	$CdHPO_4$	Alb	$Cd_3(PO_4)_2$	Pulbere amorfă, albă

Tabela 10–15

Ortofosfați de tipul $M^{III}PO_4$

Compusul	*Structura, aspect*	*Culoarea*	*Densitatea* g/cm^3	*Punctul de topire, °C, comportarea la încălzire*
$AlPO_4$	Rombică	Albă	2,56	>1500
$5SbPO_4 \cdot 2H_2O$	Prismatică	Incoloră		
$BiPO_4$	Monoclină	Albă	6,32	Se descompune la cald
$LaPO_4 \cdot 1/2H_2O$	Hexagonală	Albă	4,28	
$CePO_4$	Monoclină Rombică	Roșie Galbenă	5,22	
$DyPO_4 \cdot 5H_2O$	Pulbere	Galbenă-albă		$>200(-5H_2O)$
$CrPO_4 \cdot 6H_2O$	Triclină	Verde, violet	2,12	$100(-3{,}5H_2O)$
$FePO_4 \cdot 2H_2O$	Dimorf	Galben-albă	2,87	Se descompune la cald

Acizii minerali diluați transformă ortofosfații greu solubili în apă, în sărurile corespunzătoare și acid fosforic:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2H_3PO_4 \qquad (10-95)$$

Excepție fac $Pb_3(PO_4)_2$ și $BiPO_4$ greu solubili în acizi minerali. Ortofosfații de Ba, Sr, Ni, Cd, Hg, Tl, Pb se solubilizează ușor în săruri de amoniu, iar cei de Li, Co, Cu, Zn și Ag în NH_4OH.

$CrPO_4 \cdot 6\,H_2O$, $AlPO_4$, $Pb_3(PO_4)_2$ se dizolvă în baze, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ în citrat de amoniu, $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$ în Na_2CO_3 iar Ag_3PO_4 în KCN. Prin încălzire în atmosferă de hidrogen, unii ortofosfați se reduc conform reacțiilor:

$$SbPO_4 + 4H_2 \rightarrow Sb + P + 4H_2O \qquad (10-96)$$

$$Co_3(PO_4)_2 + 8H_2 \rightarrow CoP + Co_2P + 8H_2O \qquad (10-97)$$

Ortofosfații de argint prezintă sensibilitate față de lumină, iar AgH_2PO_4 are proprietăți birefringente. Amestecul de ortofosfat monocalcic și sulfat de calciu, cunoscut sub denumirea de superfosfat este utilizat pe scară largă în agricultură ca îngrășămînt cu fosfor:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 \qquad (10-98)$$

Industrial, în țara noastră, superfosfatul se prepară în cadrul uzinelor de la Năvodari și Valea Călugărească.

Un număr relativ mare de ortofosfați cristalizează cu 1–12 molecule de apă (tabela 10–16).

Tabela 10—16

Cristalohidraţi ai fosfaţilor metalici

Nr. molecule apă	*Exemple de cristalohidraţi*
1	$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Ba(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Rb_2HPO_4 \cdot H_2O$, $Cs_2HPO_4 \cdot H_2O$
2	$Be(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $SbPO_4 \cdot 2H_2O$, $YPO_4 \cdot 2H_2O$, $FePO_4 \cdot 2H_2O$
3	$BeHPO_4 \cdot 3H_2O$, $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$, $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$
4	$Rb_3PO_4 \cdot 4H_2O$, $Be_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$, $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
5	$Cs_3PO_4 \cdot 5H_2O$, $DyPO_4 \cdot 5H_2O$
6	$CrPO_4 \cdot 6H_2O$
8	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$
12	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$

10.3.1.3. ORTOFOSFAŢI DUBLI

Ortofosfaţii metalelor alcaline cristalizează împreună cu ortofosfaţi ai metalelor tranziţionale rezultînd săruri duble de tipul celor descrise în tabela 10—17. Uneori pot cristaliza împreună chiar ortofosfaţi ai metalelor tranziţionale.

Tabela 10—17

Ortofosfaţi dubli

Tipul de ortofosfat dublu	*Exemple*	*Tipul de ortofosfat dublu*	*Exemple*
$M_3^{II}M_6^{I}(PO_4)_4$	$Co_3K_6(PO_4)_4$	$M^{I}M_2^{IV}(PO_4)_3$	$KTh_2(PO_4)_3$
$M_2^{I}HPO_4 \cdot M_3^{II}(PO_4)_2$	$Na_2HPO_4 \cdot Cu_3(PO_4)_2$ $Na_2HPO_4 \cdot Hg_3(PO_4)_2$ $CuKPO_4 \cdot Cu_3(PO_4)_2$	$M^{II}\overset{*}{M}{}_2^{II}(PO_4)_2$	$Co(UO_2)_2(PO_4)_2$
$M^{I}H_2PO_4 \cdot 3M_3^{II}(PO_4)_2$	$NaH_2PO_4 \cdot 3Cu_3(PO_4)_2$	$M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$	M^{II} = Co, Sr, Ba, Cd, Pb M^{IV} = Th, U
$M_3^{I}M_2^{III}(PO_4)_3$	$Na_3Al_2(PO_4)_3$	$Ln\overset{*}{Ln}(PO_4)_2$	$LnEu(PO_4)_2$ $YNd(PO_4)_2$ $YEu(PO_4)_2$

Fosfații dubli de tipul $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$ și cei de tipul $LnLu(PO_4)_2$ au structură tetragonală de tip zircon (fig. 7—2*b*) cu coordinanță dodecaedrică. În ortofosfatul de sodiu și aluminiu $Na_3Al_2(PO_4)_3$ care este de tip granat, numai sodiul are coordinanță dodecaedrică, iar în fosfatul dublu de toriu și potasiu $KTh_2(PO_4)_3$, toriul are *N.C.* = 9 iar potasiul *N.C.* = 8.

Un caz particular de ortofosfați dubli, este acela al precipitării simultane a doi ioni metalici în stări de oxidare diferite cînd rezultă compuși de tipul : $M^{II}M^{I}PO_4$, M^{I} = Li, Na, K, Cs, NH_4 ; M^{II} = Be, Mg, Co, Ni, Zn,. . ., de exemplu : $BeNH_4PO_4$, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, $ZnNH_4PO_4$, $CoNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ și alții.

Un alt caz particular de ortofosfați dubli îl constituie *seria apatitelor*, combinații ce pot fi considerate ca rezultînd din cristalizarea împreună a unui fosfat cu o halogenură de metal alcalino-pămîntos : $3M_3^{II}(PO_4)_2 \cdot M^{II}X_2$ unde M^{II} = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd ; X = F, Cl, Br, I,. Dintre apatite, cea mai importantă este *fluoroapatita de calciu* $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ care se extrage din zăcăminte naturale sau se obține pe baza reacțiilor :

$$6CaHPO_4 + 4CaF_2 = 3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 6HF \qquad (10-99)$$

$$3Ca_3(PO_4)_2 + CaF_2 = 3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 \qquad (10-100)$$

Fluoroapatita de calciu se prezintă sub formă de prisme hexagonale, galben-brune, foarte stabile, greu solubile în acizi, putînd fi descompuse numai la temperaturi ridicate. Dacă în rețelele de fluoroapatită, calciul dispune de coordinanță 9, în cele de cloroapatită, coordinanța lui este 8.

10.3.1.4. ORTOFOSFAȚII COMPLECȘI

În general, ionul ortofosforic participă într-o măsură destul de mică la formarea de combinații complexe, găsindu-se în sfera ionului complex mai ales însoțind alți liganzi; de exemplu : $[Co(NH_3)_5(H_2PO_4)]X_2$.

Acidul ortofosforic și esterii săi formează cu cationul de uranil complecși de tipul $[UO_2\{(HO)_2PO(OH)\}_3]^{2+}$ în care liganzii funcționează bidentat, asigurînd uraniului o coordinare 8 în cadrul unei rețele hexagonal-bipiramidală.

Ionul ortofosforic este renumit prin participarea împreună cu alți ioni de oxiacizi cum sînt MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, etc., la formarea unor produși de condensare, combinații complexe de tip special din clasa *heteropolianionilor* (11.18). De exemplu, *acidul fosfo-12-wolframic* de tipul $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, constituit dintr-o cușcă formată din 12 octaedrii WO_6 așezați în jurul unui tetraedru de PO_4.

10.3.2. METAFOSFAȚII ȘI POLIFOSFAȚII

Prin calcinarea fosfaților primari (10—92) se obțin substanțe *polimere* $(M^{I}PO_3)_n$ care din punct de vedere structural pot fi clasificate în *polifosfați* și *metafosfați*.

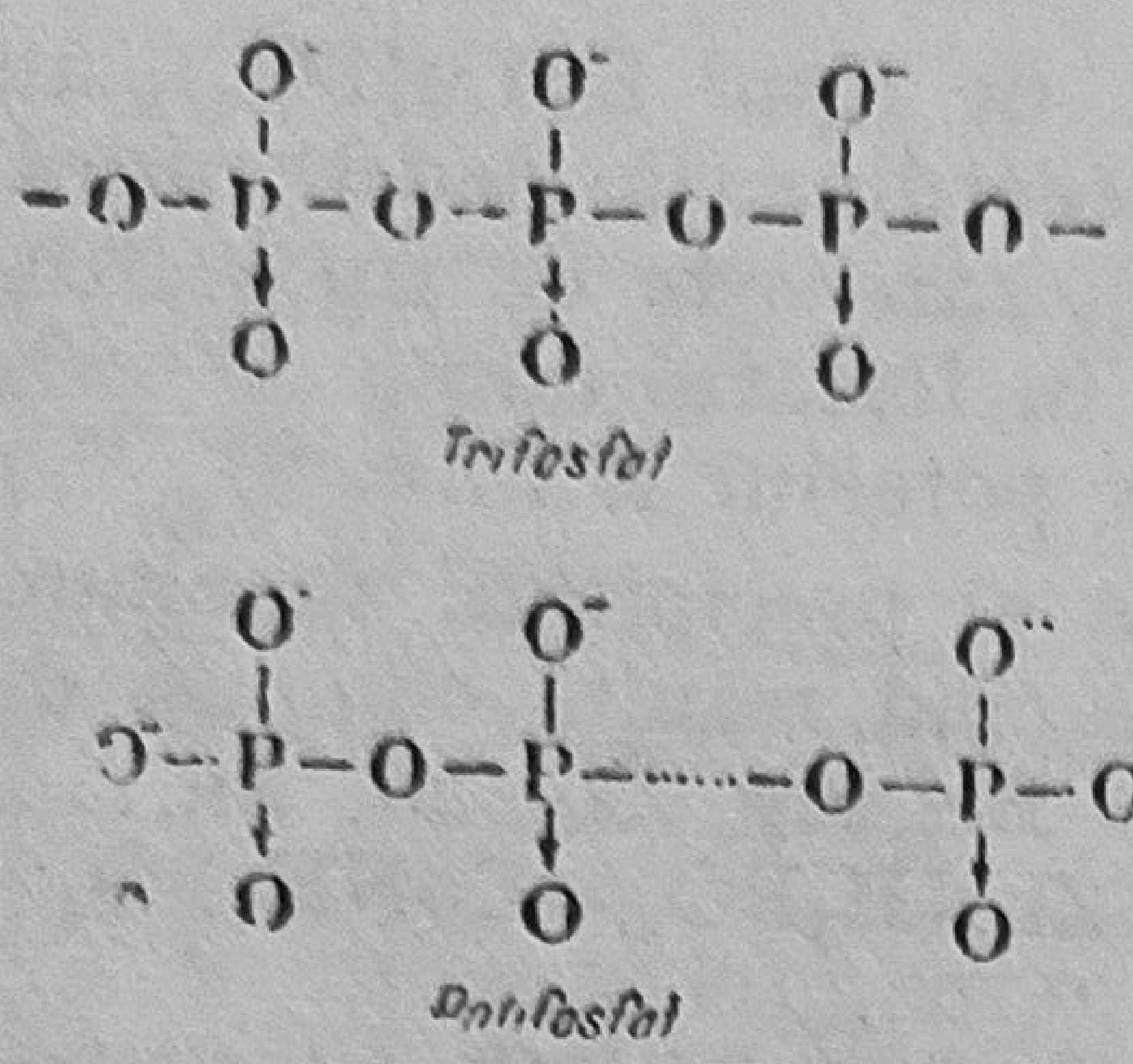


Fig. 10.6 Lanţuri de trifosfat şi polifosfat.

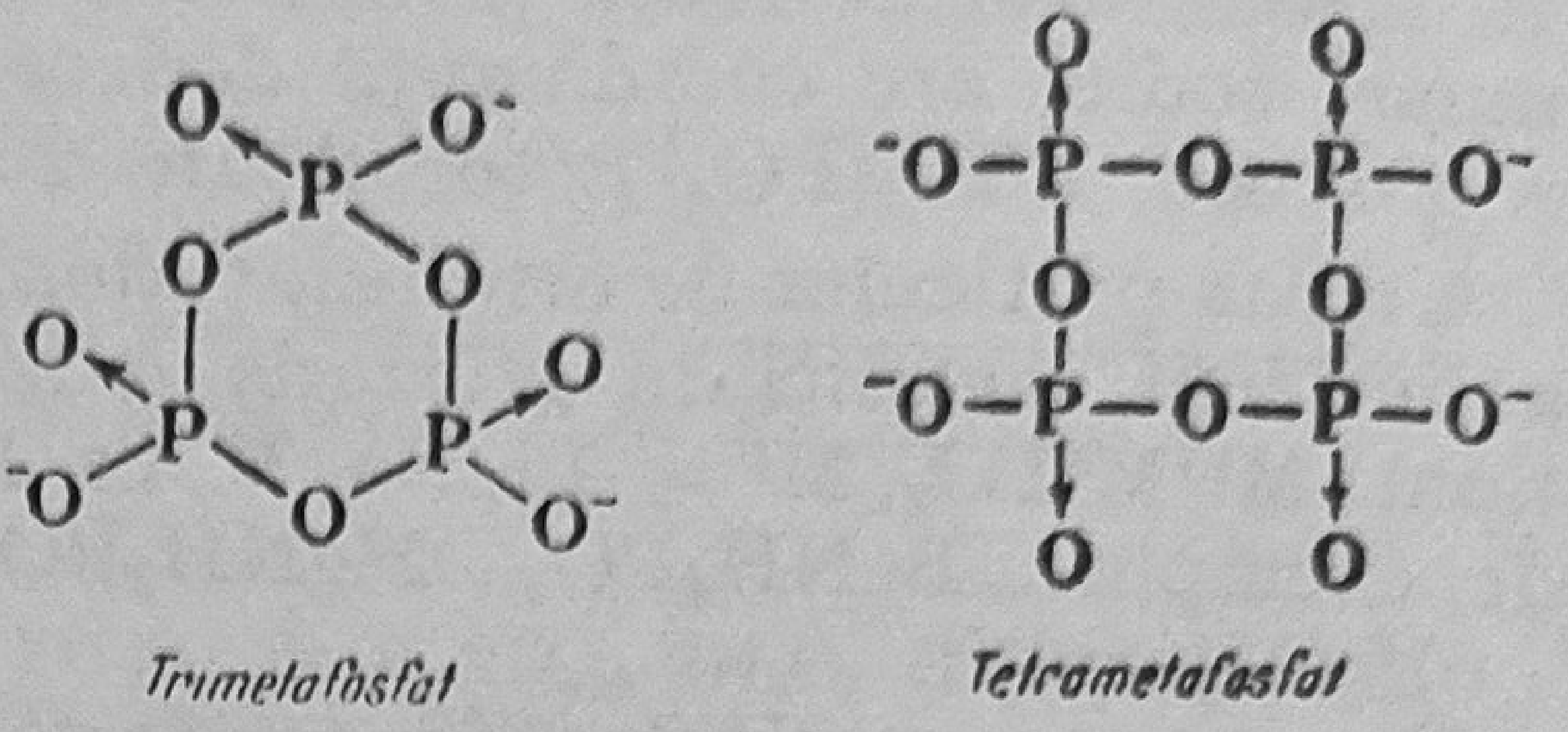


Fig. 10.7 Cicluri de trimetafosfat şi tetrametafosfat.

Polifosfaţii de tipul $(M^IPO_3)_n \cdot H_2O$ respectiv $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$ sau $M_nH_2P_nO_{3n+1}$, $n = 1-10$ rezultă sub forma unor substanţe cu structură de catene deschise, din unirea a 3, 4, ... sau mai multe tetraedre de PO_4^{3-}, printr-un colţ comun şi anume prin intermediul unui atom de oxigen (fig. 10—6).

Metafosfaţii, în realitate sînt compuşi ciclici (fig. 10—7) ce corespund formulei $(M^IPO_3)_n$.

10.3.2.1. METAFOSFAŢII CICLICI

Trimetafosfaţii alcalini de tip $(M^IPO_3)_3$ respectiv $M_3^IP_3O_9$ se obţin prin încălzirea M_2HPO_4 cu NH_4NO_3 la 300 °C, timp de 6 ore. Structural, constau din trei tetraedri PO_4 uniţi prin cîte un vîrf, într-o unitate triunghiulară (fig. 10—8). Trimetafosfatul de sodiu este forma cea mai stabilă de metafosfat atît în stare solidă cît şi în soluţie, avînd proprietatea de a se combina cu ionii metalelor grele spre a forma compuşi uşor solubili. Pe baza acestei proprietăţi sînt utilizaţi cu succes în procesele de separare a elementelor. Acidul corespunzător este un acid tare.

Tetrametafosfaţii alcalini de tip $(M^IPO_3)_4$ respectiv $M_4^IP_4O_{12}$ sînt substanţe solubile în apă cu stabilitate scăzută, putînd fi distruse la cald. Spre deosebire de cei alcalini, compuşii de Ba şi Pb au o solubilitate foarte mică în apă. Acidul corespunzător de asemenea este un acid tare.

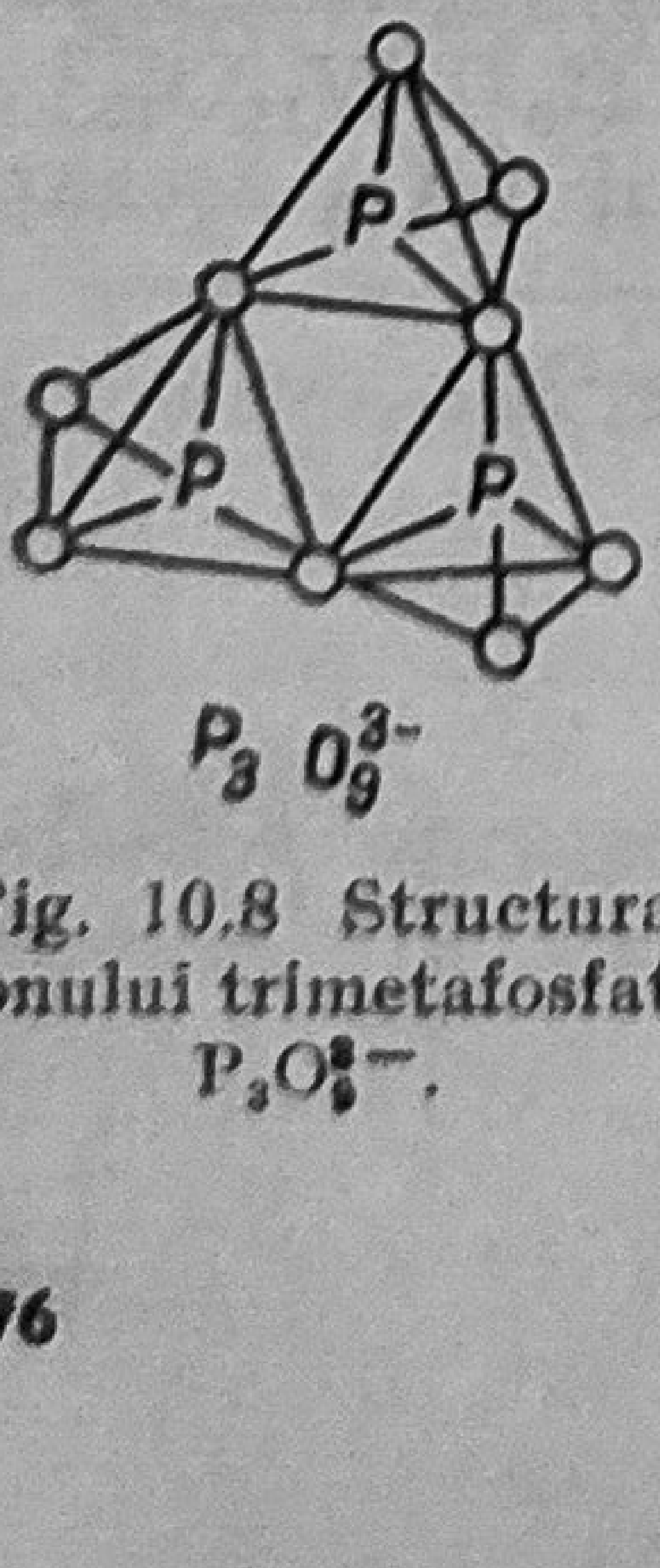


Fig. 10.8 Structura ionului trimetafosfat $P_3O_9^{3-}$.

Anionul tetrametafosfat $(PO_3)_4^{4-}$ formează săruri duble de tipul $M_2^IM^{II}(PO_3)_4$, M^I = K, Rb, Tl, NH_4; M^{II} = Sr, Pb, în care Sr şi Pb sînt octacoordinaţi, proprietate întîlnită şi în cadrul tetrametafosfaţilor unor actinide de tipul: $An^{IV}(PO_3)_4$, An = Th, U, Pu.

Proprietăţi. Soluţiile de tri- şi tetrametafosfaţi, sînt practic stabile în mediu neutru la 20 °C, hidrolizînd uşor la *p*H-uri slab acide. De exemplu în cazul $P_3O_9^{3-}$ ciclul se deschide în acid trifosforic, care ulterior se scindează la difosfat $H_2P_2O_7^{2-}$ şi apoi trece în $H_2PO_4^-$ (fig. 10—9).

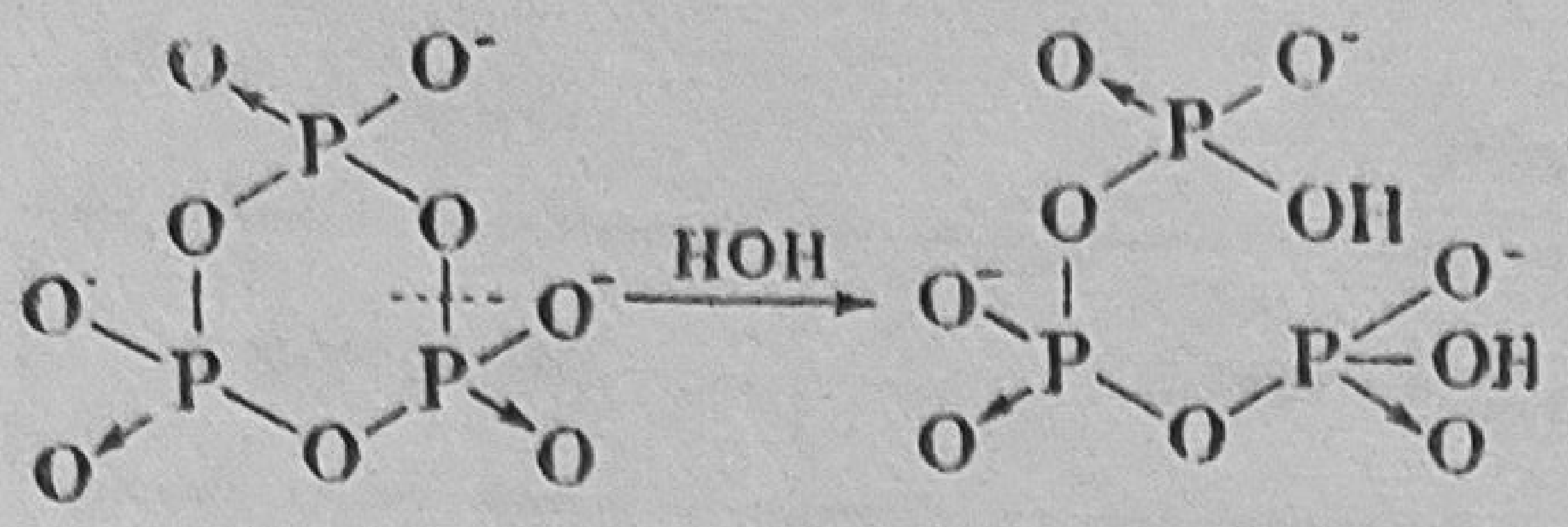


Fig. 10.9 Hidroliza trimetafosfaților.

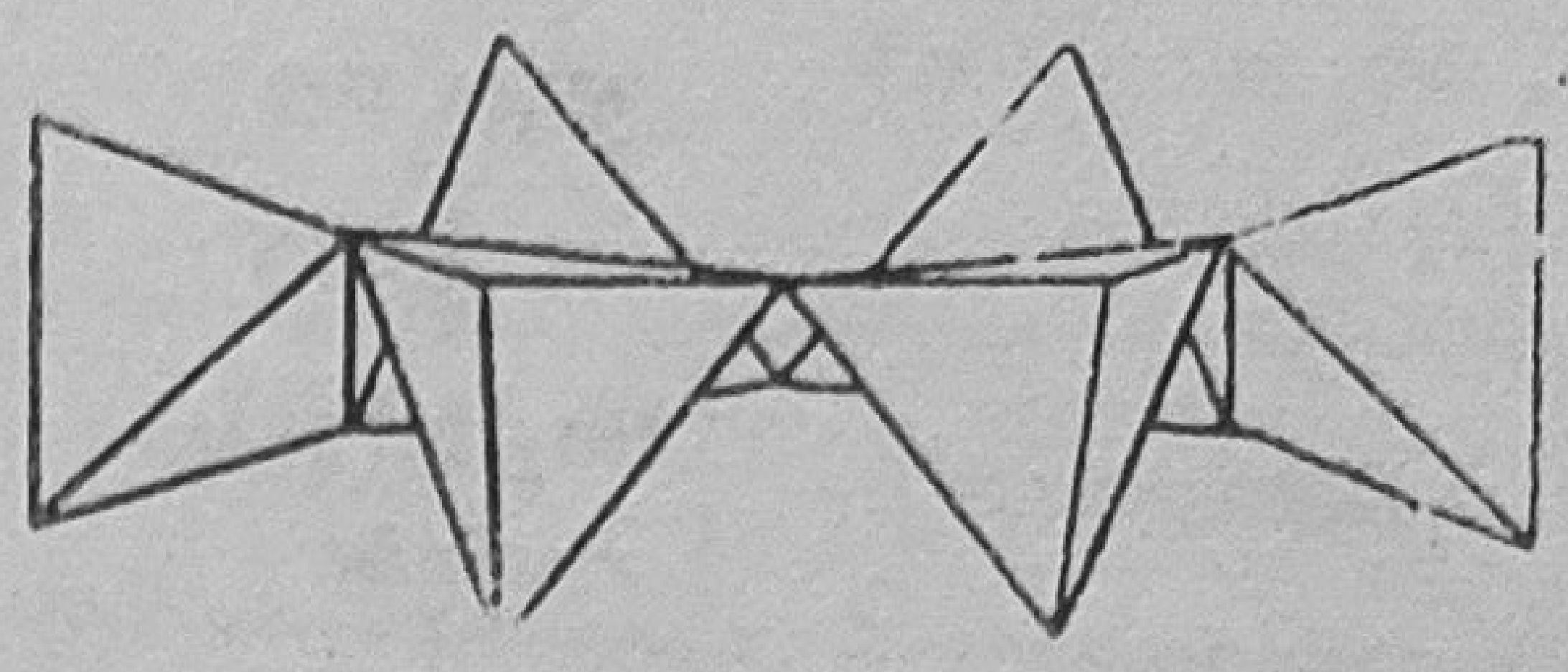


Fig. 10.10 Structura metafosfaților ciclici de tipul $Na_6(P_6O_{18}) \cdot 6H_2O$.

Metafosfații ciclici de ordin superior, dintre care cel mai utilizat este *hexametafosfatul* $Na_6(P_6O_{18}) \cdot 6\ H_2O$, structural constau din unirea de tetraedrii PO_4, astfel încît atomii de fosfor din toți tetraedrii se găsesc dispuși în același plan (fig. 10—10).

10.3.2.2. POLIFOSFAȚII

Trifosfații de tip $Na_5P_3O_{10}$ se obțin prin încălzirea NaH_2PO_4 și Na_2HPO_4 sau la hidroliza trimetafosfatului. Pentaacidul corespunzător $H_5P_3O_{10}$ posedă trei funcții acide tari și două funcții slab acide. Sărurile cationilor polivalenți, puțin solubile în apă, se dizolvă în exces de trifosfat alcalin în urma unui proces de complexare. Prin hidroliză, se scindează în orto și difosfați:

$$P_3O_{10}^{5-} + H_2O \rightleftharpoons P_2O_7^{4-} + H_2PO_4^- \qquad (10-101)$$

La cald, se descompun sub acțiunea acizilor minerali.

Tetrafosfații de tip $Na_6P_4O_{13}$ rezultă prin hidroliza tetrametafosfaților conform reacției:

$$P_4O_{12}^{4-} + 2OH^- \rightleftharpoons P_4O_{13}^{6-} + H_2O \qquad (10-102)$$

Acidul $H_6P_4O_{13}$ dispune de patru funcții tari acide și două funcții slab acide. În mediu apos, ionul $P_4O_{13}^{6-}$ hidrolizează în mod normal în orto și trifosfat.

Polifosfații cu n ridicat, pot fi clasificați în:

— *polifosfați sticloși* cum este *sarea lui* Graham cu $n = 600-10^6$;

— *polifosfați cristalini* (*sarea lui* Maddrel și *sarea lui* Kurrol) cu $n = 300-10^4$, cu structură în lanț (fig. 10—11). În figura 10—12

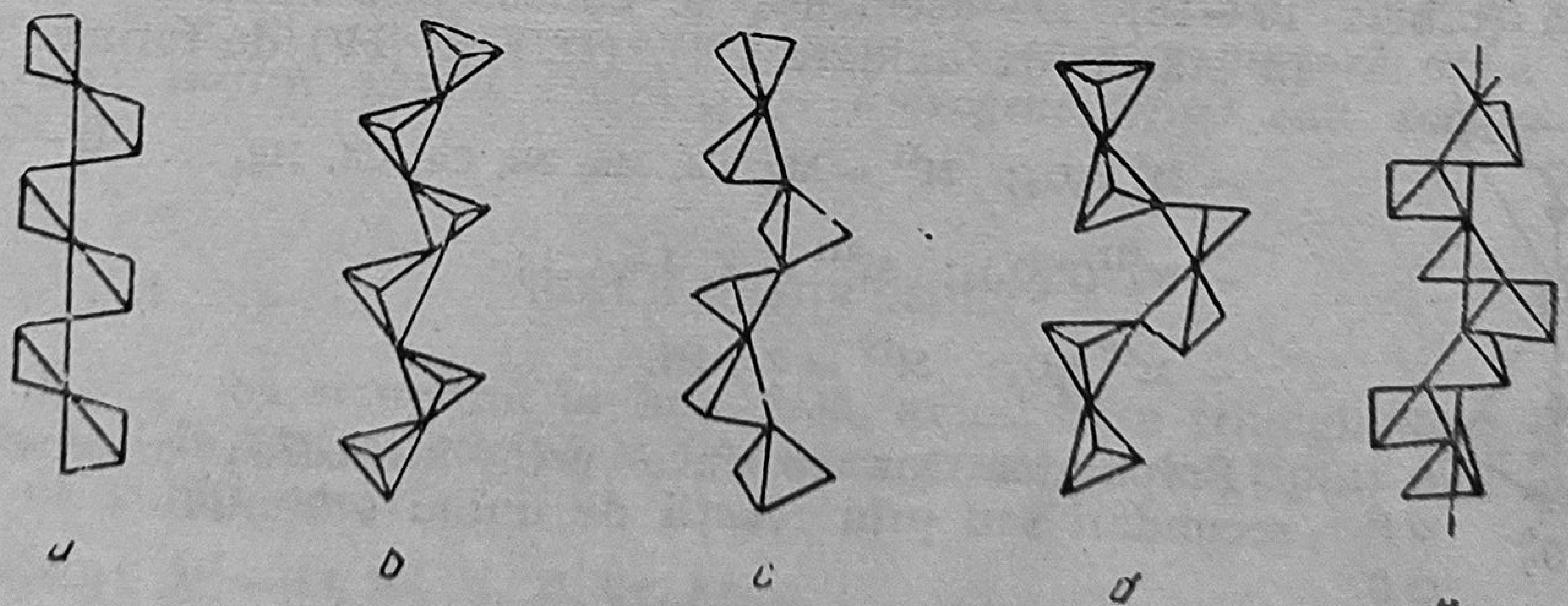


Fig. 10.11 Structura în lanț a polifosfaților cristalini: *a* – $(RbPO_3)_n$; *b* – $(LiPO_3)_n$; *c* – $(NaPO_3)_n$; *d* – $[Ca(PO_3)_2]_x$; *e* – $(AgPO_3)_n$.

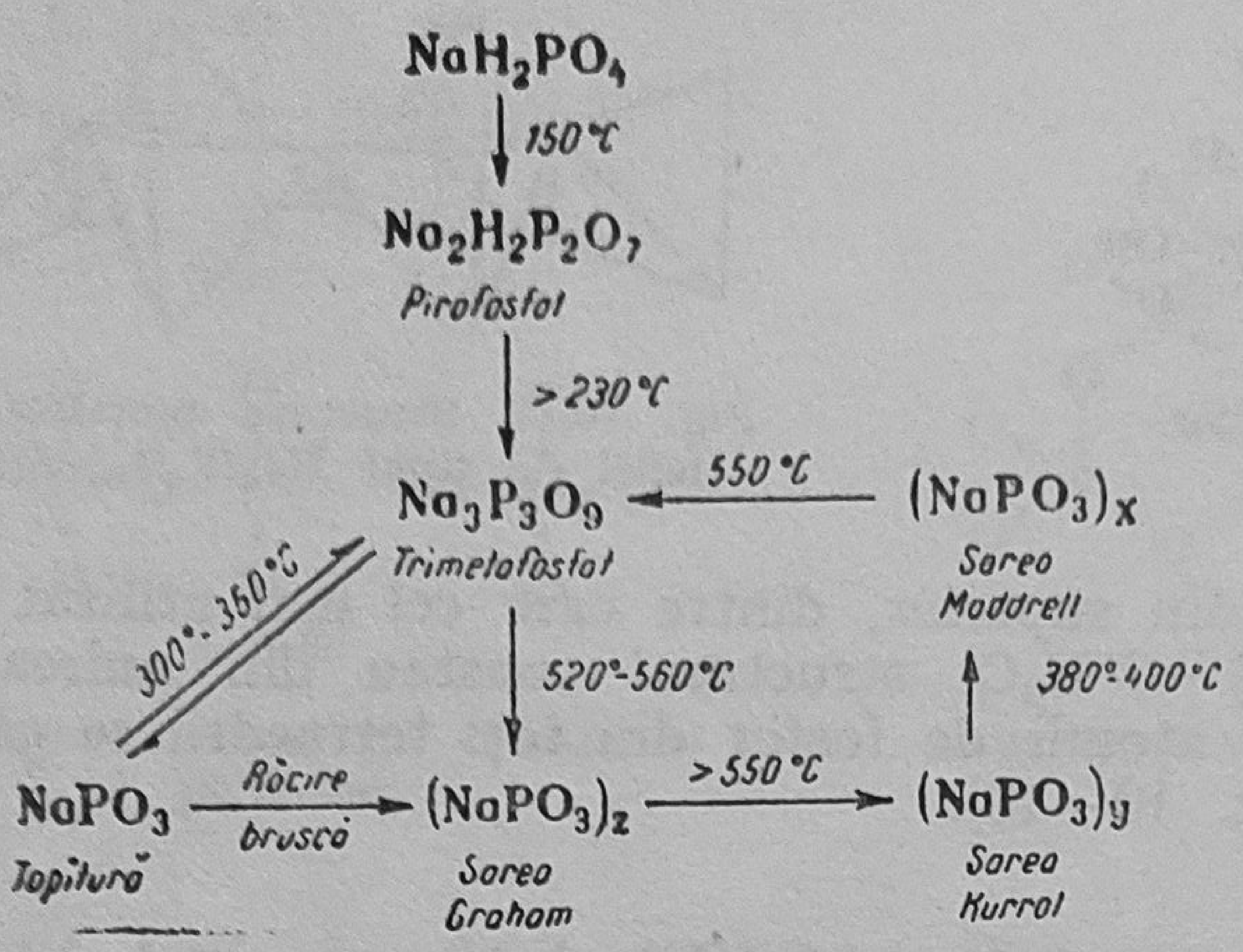

NaH₂PO₄
150 °C
Na₂H₂P₂O₇
Pirofosfat
> 230 °C
Na₃P₃O₉
Trimetafosfat
550 °C
(NaPO₃)x
Sarea Maddrell
300°-360 °C
520°-560 °C
380°-400 °C
NaPO₃
Topitură
Răcire bruscă
(NaPO₃)z
Sarea Graham
> 550 °C
(NaPO₃)y
Sarea Kurrol

Fig. 10.12 Schema de transformare a polifosfaților cristalini, în funcție de temperatură.

se prezintă schema transformărilor ce există între diverşii polifosfaţi în funcţie de temperatură. Cea mai importantă caracteristică a lor, este faptul că au proprietăţi tipice electroliţilor.

10.3.3. PIROFOSFAŢII

Ionul pirofosforic $P_2O_7^{4-}$ stabil în soluţie, este constituit din unirea a două tetraedre PO_4 printr-un colţ comun, respectiv printr-un atom de oxigen (fig. 10—13). Prepararea lor, constă din calcinarea fosfaţilor secundari:

$$2M_2^IHPO_4 \xrightarrow{\text{Calcinare}} M_4^IP_2O_7 + H_2O \qquad (10-103)$$

În particular $Na_4P_2O_7$ se obţine şi prin calcinarea fosfatului de sodiu şi amoniu:

$$2(NH_4)Na_2PO_4 \xrightarrow{\text{Calcinare}} Na_4P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O \qquad (10-104)$$

Metalele monovalente, constituie două serii de pirofosfaţi:

$$M_2^IH_2P_2O_7 \quad \text{şi} \quad M_4^IP_2O_7; \quad M^I = \text{Na, K, Rb, Ag, Hg}$$

Pirofosfaţii metalelor alcaline sînt substanţe cristaline, incolore solubile în apă (tabela 10—18). De asemenea se cunosc pirofosfaţi ai metalelor în stările de oxidare (II), (III) şi (IV) de forma:

- $M_2^{II}P_2O_7$; M^{II} = Mg, Ca, Mn, Ni, Cu, Cd, Hg, ...;
- $M_4^{III}(P_2O_7)_3$; M^{III} = Y, La, ...;
- $M^{IV}P_2O_7$; M^{IV} = Zr, Hf, ...

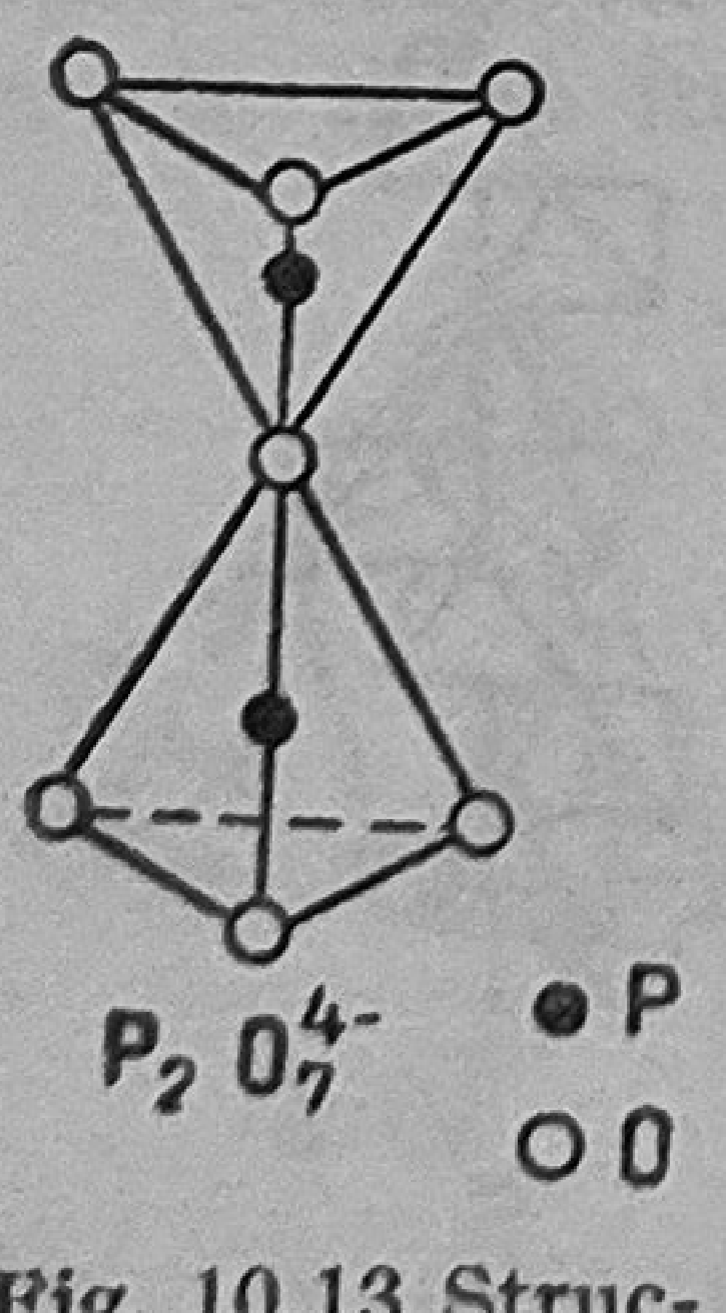


Fig. 10.13 Structura ionului pirofosforic $P_2O_7^{4-}$.

Prepararea lor se face prin încălzirea ortofosfaţilor secundari sau prin reacţii de dublu schimb:

$$2CaHPO_4 \xrightarrow{\text{Temperatură ridicată}} Ca_2P_2O_7 + H_2O \qquad (10-105)$$

$$2La_2(SO_4)_3 + 3Na_4P_2O_7 = La_4(P_2O_7)_3 + 6Na_2SO_4 \qquad (10-106)$$

Tabela 10–18

Pirofosfaţi metalici

Compusul	*Caracteristici*
$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	Monoclin, incolor, $D = 1,81$, $p.t. = 880\,°C$
$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$	Incolor, delicvescent, $D = 2,30$, $p.t. = 180\,°C$
$Tl_4P_2O_7$	Prisme monocline, $D = 6,7$ $p.t.$ $120\,°C$
$Ag_4P_2O_7$	Alb, $D = 5,3$ $p.t. = 585\,°C$
$Mg_2P_2O_7$	Monoclin, incolor, $D = 2,55$ $p.t. = 1383\,°C$
$Ca_2P_2O_7$	Biaxial, incolor, $D = 3,09$ $p.t.$ $1230°C$
$Ba_2P_2O_7$	Rombic, alb
$Sn_2P_2O_7$	Pulbere, amorfă, albă, $D = 4,00$
$Pb_2P_2O_7$	Rombic, alb, $D = 5,8$ $p.t. = 824\,°C$
$Mn_2P_2O_7$	Monoclin, brun-roz, $D = 3,70$, $p.t.$ $1196°C$
$Cu_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Cristalin, verde
$Zn_2P_2O_7$	Pulbere albă, $D = 3,75$, $p.t.$ $420\,°C$
$Fe_4(P_2O_7)_3 \cdot 9H_2O$	Pudră galben-albă
$Tl_4(P_2O_7)_3 \cdot 9H_2O$	Pulbere galben-albă

Pirofosfaţii acestor elemente se prezintă sub formă cristalină uneori de lame sau macle, incolore sau colorate în verzui, foarte greu solubile în apă, la temperaturi ridicate putînd hidroliza conform reacţiei:

$$3Ca_2P_2O_7 + 3H_2O \rightleftharpoons 2Ca_3(PO_4)_2 + 2H_3PO_4 \qquad (10-107)$$

Sub acţiunea pirofosfaţilor alcalini, se dizolvă cu formare de combinaţii complexe cum sînt: $M_8^I[Fe_2(P_2O_7)_3]$; $M_6^I[Fe_2(P_2O_7)_3]$, $H_6[Fe_2(P_2O_7)_3] \cdot 7,5H_2O$; $M_8^I[(UO_2)_2(P_2O_7)_3]$.

10.4. SĂRURILE UNOR OXIACIZI AI SULFULUI

10.4.1. SULFIŢII METALICI

Acidul sulfuros H_2SO_3, un acid slab, bibazic, existent numai în soluţii apoase la rece, în echilibru cu anhidrida sulfuroasă, generează două tipuri de săruri: *sulfiţii neutri* ($M_2^ISO_3$) *şi hidrogenosulfiţii* sau *sulfiţii acizi* (M^IHSO_3).

10.4.1.1. SULFIŢII NEUTRI

Ionul SO_3^{2-} cu structură bipiramidală, avînd baza triunghiulară şi atomul de sulf în vîrf, participă la formarea următoarelor tipuri mai importante de sulfiţi neutri:

— $M_2^ISO_3$; $M^I =$ Li, Na, K, Tl, Cu, Ag, ...;
— $M^{II}SO_3$; $M^{II} =$ Mg, Ca, Sr, Pb, Fe, Co, Ni, Zn, UO_2^{2+}, ...
— $M_2^{III}(SO_3)_3$; $M^{III} =$ Cr, Rh, ...

10.4.1.1.1. Metode de preparare

a) Sărurile solubile se obțin din acțiunea SO_2 sau H_2SO_3 asupra hidroxizilor sau carbonaților. Pe această cale se prepară industrial sulfiții metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, de exemplu:

$$2NaOH + H_2SO_3 = Na_2SO_3 + 2H_2O \qquad (10-108)$$

$$Ca(OH)_2 + H_2SO_3 = CaSO_3 + 2H_2O \qquad (10-109)$$

b) Sărurile greu solubile se sintetizează prin reacții de dublu schimb:

$$Na_2SO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2SO_3 + 2NaNO_3 \qquad (10-110)$$

10.4.1.1.2. Proprietăți

Sulfiții se aseamănă cu carbonații prin forma cristalină, conținut în apă de cristalizare, solubilitate și izomorfism. Na_2SO_3, $CaSO_3$ și $Cu_2SO_3 \cdot H_2O$ cristalizează în sistemul hexagonal, iar $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ și K_2SO_3 în sistemul monoclin. În figura 10–14 se dă structura Na_2SO_3.

Sulfiții metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, de Pb, Cu(I) și Zn sînt alb-incolori, cei de Cr(III), Fe(II), Ni(II) și UO_2^{2+} verzi, sulfitul de Co(II) roșu, iar sulfitul de Rh(III) galben (tabela 10–19). Ușor solubili în apă, sulfiții metalelor alcaline și cel de taliu (I), hidrolizează, soluțiile avînd caracter alcalin:

$$M_2SO_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2MOH + H_2SO_3; \quad M = Na,\ K,\ \ldots \qquad (10-111)$$

Ceilalți sulfiți ai metalelor alcalino-pămîntoase și ai metalelor grele (Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Fe, Zn,...) au solubilitate foarte mică în apă. Sulfitul de sodiu $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ în aer pierde apa de cristalizare (efluorescent), oxidîndu-se la sulfat.

În clasa sulfiților se cunosc *hidrați* cum sînt:

$Li_2SO_3 \cdot H_2O$
$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$
$MgSO_3 \cdot 6H_2O$
$FeSO_3 \cdot 3H_2O$
$CoSO_3 \cdot 5H_2O$
$NiSO_3 \cdot 6H_2O$
$Rh_2(SO_3)_3 \cdot 6H_2O$
$ZnSO_3 \cdot 2H_2O$
$UO_2SO_3 \cdot 4H_2O$

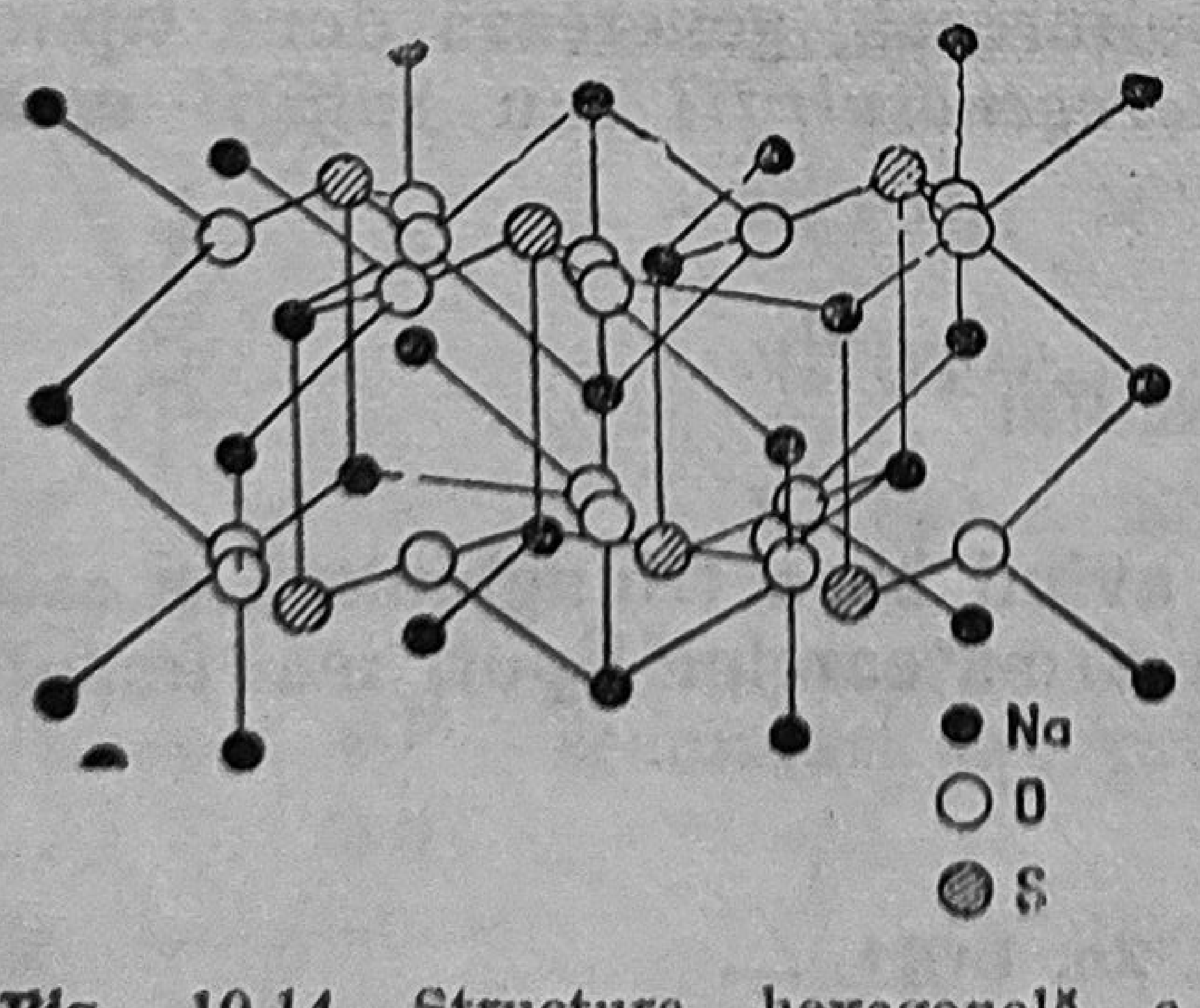


Fig. 10.14 Structura hexagonală a Na_2SO_3.

Prin încălzire la 600 °C, sulfiții neutri disproporționează conform ecuației:

$$4M_2SO_3 \xrightleftharpoons{600\,°C} 3M_2SO_4 + M_2S \qquad (10-112)$$

iar sulfitul de magneziu la 300 °C se transformă într-un amestec de sulfat, tiosulfat și oxid de magneziu:

$$4MgSO_3 \xrightleftharpoons{800\,°C} 2MgSO_4 + MgS_2O_3 + MgO \qquad (10-113)$$

Hidrogenul și carbonul îi reduc la sulfuri, iar în prezență de sulf trec în

Tabela 10–19

Principalii sulfiți metalici

Compusul	*Forma cristalină, aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Densitatea, g/cm³*
$Li_2SO_3 \cdot H_2O$	Acicular	Albă, solubil în apă, greu solubil în alcool, se descompune la 455°C	
Na_2SO_3	Hexagonală	Albă, solubil în apă	2,36
$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	Monoclină	Incolor, efluorescent, solubil în apă, se descompune la cald	1,56
K_2SO_3	Monoclină	Albă-gălbuie, solubil în apă, greu solubil în alcool	
Tl_2SO_3	Cristale	Solubil în apă, greu solubil în alcool	6,42
$MgSO_3 \cdot 6H_2O$	Trigonală	Albă, greu solubilă în apă și alcool	1,72
$CaSO_3$	Hexagonală	Incolor, foarte greu solubil în apă, solubil în H_2SO_3	
$SrSO_3$	Cristale	Incolor, foarte greu solubil în apă, solubil în acizi, se descompune la cald	
$PbSO_3$	Pulbere	Albă, insolubilă în apă, solubilă în acid azotic	
$Cu_2SO_3 \cdot H_2O$	Hexagonală	Albă, greu solubil în apă, alcool solubil în HCl, NH_4OH, se descompune la cald	3,83
Ag_2SO_3	Cristale	Albă, greu solubil în apă, HNO_3, solubil în acizi, KCN, NH_4OH, se descompune la 100°C	
$Cr_2(SO_3)_3$	Pulbere	Albă-verzuie, se descompune la cald	2,2
$FeSO_3 \cdot 3H_2O$	Cristale	Verzuie, albă, greu solubilă în apă, alcool, se descompune la 250°C	
$CoSO_3 \cdot 6H_2O$	Trigonală	Roșie, insolubil în apă	
$NiSO_3 \cdot 6H_2O$	Trigonală	Verde, insolubil în apă, solubil în HCl, H_2SO_4	
$Rh_2(SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Cristale	Galbenă, solubil în apă	

tiosulfați. Din punct de vedere chimic, soluțiile apoase au caracter puternic reducător față de $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, etc.:

$$2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 3H_2O \qquad (10-114)$$

Dintre sulfitocomplecși amintim pe cei de platină, toriu și uraniu: $[Pt(SO_3)_4]^{6-}$; $(NH_4)_4[Th(SO_3)_4]$; $(NH_4)_4[U(SO_3)_4]$. Toriul formează și diacvo-tris-sulfitocomplecși hidratați: $M_2^I[Th(SO_3)_2(H_2O)_2] \cdot nH_2O$; $M^I =$ = Na, K, iar ionul uranil $[UO_2(C_2O_4)(SO_3)_2]^{4-}$.

10.4.1.2. HIDROGENOSULFIȚII (SULFIȚII ACIZI)

Hidrogenosulfiții se obțin prin acțiunea SO_2 asupra soluțiilor apoase de carbonați sau hidroxizi, de exemplu:

$$NaOH + H_2SO_3 = NaHSO_3 + H_2O \qquad (10-115)$$

$$Ca(OH)_2 + 2H_2SO_3 = Ca(HSO_3)_2 + 2H_2O \qquad (10-116)$$

Prin evaporare în prezență de SO_2, se separă cristale de hidrogenosulfiți Compușii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, sînt substanțe albe-incolore, solubile în apă și greu solubile în alcool, hidrolizabile și nestabile în aer, transformîndu-se prin oxidare în amestec de sulfați și tiosulfați, în general fiind mai instabili decît sulfiții:

$$6MHSO_3 = M_2S_2O_3 + 2M_2SO_4 + 2SO_2 + 3H_2O;\quad M = Na, K\ldots \tag{10–117}$$

Unii dintre ei pot cristaliza, de exemplu $KHSO_3$ în sistemul monoclin. Prin evaporarea soluțiilor concentrate de $NaHSO_3$ se depune pirosulfit, care la sec se descompune în sulfit și SO_2:

$$2NaHSO_3 = Na_2S_2O_5 + H_2O \tag{10–118}$$

$$Na_2S_2O_5 = Na_2SO_3 + SO_2 \tag{10–119}$$

Din punct de vedere chimic, au caracter puternic reducător. Sulfiții și hidrogenosulfiții, mai ales cei de sodiu și potasiu se utilizează ca reducători, decoloranți, antiseptici, în fotografie, la fabricarea hîrtiei pentru extragerea celulozei din lemn, etc.

10.4.2. SULFAȚII METALICI

Acidul sulfuric H_2SO_4, fiind un acid bibazic ce ionizează în două etape, formează două serii de săruri cu metalele: *sulfații neutri sau normali și hidrogenosulfații sau sulfații acizi.*

Totodată se mai cunosc și alte clase de sulfați cum sînt: *sulfații bazici, sulfații dubli și sulfato-complecșii.*

10.4.2.1. SULFAȚII NORMALI

Ionul SO_4^{2-} în sulfați are o structură tetraedrică regulată, cele patru legături S-O rezultate prin hibridizări sp^3 sau spd^2 fiind absolut echivalente, cuprinzînd între ele două cîte două unghiuri de 109°28′.

După starea de oxidare a metalului, sulfații normali se pot clasifica în următoarele subgrupe:

- $M_2^ISO_4$; M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, Hg;
- $M^{II}SO_4$; M^{II} = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ge, Sn, Pb, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Zn, Cd, Hg, Cu, UO_2^{2+};
- $M_2^{III}(SO_4)_3$; M^{III} = Al, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Sc, Y, La, Ln, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir, Au;
- $M^{IV}(SO_4)_2$; M^{IV} = Ge, Sn, Pb, Po, Ti, Mn, Pt, Th, U,
- $M_2^V(SO_4)_5$; M^V = Nb, Ta, Pa.

În natură se găsesc importante zăcăminte de sulfați (tabela 3—8) dintre care amintim: anhidritul ($CaSO_4$), gipsul ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), baritina ($BaSO_4$), mirabilitul ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) și alții, cu importanță industrială.

10.4.2.1.1. Metode de preparare

a) Dizolvarea metalelor în acid sulfuric.
Metalele cu potenţiale de oxidare pozitive destul de mari se dizolvă cu dezvoltare de hidrogen:

$$M + H_2SO_4 = MSO_4 + H_2;\ M = Zn, Fe, Ni, Co, \ldots \qquad (10-120)$$

Metalele cu potenţiale de oxidare slab pozitive sau negative, se dizolvă cu degajare de SO_2:

$$M + 2H_2SO_4 = MSO_4 + SO_2 + 2H_2O;\ M = Pb, Sn, Cu, Hg, \ldots \qquad (10-121$$

b) Tratarea oxizilor, hidroxizilor sau carbonaţilor cu H_2SO_4:

$$M_2O_3 + 3H_2SO_4 = M_2(SO_4)_3 + 3H_2O;\ M = Al, In, Sb, Bi, Sc, La, \ldots \qquad (10-122)$$

$$2M(OH)_3 + 3H_2SO_4 = M_2(SO_4)_3 + 6H_2O;\ M = Al, Ga, In, Tl, Sc, La, \ldots \qquad (10-123)$$

$$MCO_3 + H_2SO_4 = MSO_4 + CO_2 + H_2O;\ M = Be, Pb, \ldots \qquad (10-124)$$

c) Sulfaţii greu solubili se pot sintetiza prin reacţii de precipitare a ionilor metalici din soluţie cu ajutorul ionilor SO_4^{2-}:

$$xM^{n+} + ySO_4^{2-} = M_x(SO_4)_y \qquad (10-125)$$

d) Oxidarea sulfurilor la cald:

$$MS + 2O_2 = MSO_4;\ M = Pb, Cu, Zn, \ldots \qquad (10-126)$$

e) Reacţia acidului sulfuric cu săruri ale acizilor volatili:

$$2MCl + H_2SO_4 = M_2SO_4 + 2HCl \qquad (10-127)$$

$$2MNO_3 + H_2SO_4 = M_2SO_4 + 2HNO_3 \qquad (10-128)$$

f) Extragerea din apele mărilor ($MgSO_4, \ldots$).

10.4.2.1.2. Proprietăţi

Cei mai mulţi sulfaţi cristalizează în reţele rombice, monocline sau hexagonale (tabela 10—20). Dintre sulfaţii metalelor alcaline, cei de Li şi Na sînt trimorfi, cristalizînd în tipurile de reţele amintite, pe cînd cei de K, Rb şi Cs, dimorfi, cristalizează numai în reţelele rombice şi hexagonale. În fig. 10—15 se dă structura rombică a Na_2SO_4 comună cu a Ag_2SO_4, iar în fig. 10—16 structura rombică a K_2SO_4, Rb_2SO_4 şi Cs_2SO_4. Sulfaţii metalelor alcalino-pămîntoase, cu excepţia celui de beriliu cu structură tetragonală (fig. 10—17) cristalizează în reţele rombice şi monocline, cel de Sr numai rombic (fig. 10—18). În reţeaua sulfatului de calciu dihidratat (gipsul) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ se întîlnesc şi legături de hidrogen intramoleculare (fig. 6—31), spre deosebire de sulfatul de calciu anhidru (anhidritul) $CaSO_4$, cu reţea de tip zircon (fig. 7—2*b*), structură asemănătoare cu $YbSO_4$. Sulfatul de bariu este similar, numai că tetraedrii SO_4 au orientarea modificată în reţea. Sulfaţii de Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Zn, în starea de oxidare (II), cristalizează cu cîte 7 molecule de apă în

Tabela 10–20

Structura cristalină a sulfaților metalici

Sistemul cristalin	*Exemple de sulfați metalici*
Cubic	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$
Tetragonal	$BeSO_4 \cdot 4H_2O$, $Mn_2(SO_4)_3$, $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$
Rombic	γ-$LiSO_4$, α-Na_2SO_4, K_2SO_4, Rb_2SO_4, Cs_2SO_4, Ag_2SO_4, Tl_2SO_4, $MgSO_4$ anh., $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$, $HgSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $Ce_2(SO_4)_3$, $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Monoclin	α-$LiSO_4$, β-Na_2SO_4, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, Hg_2SO_4, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CeSO_4$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $BaSO_4$, $RaSO_4$, $PbSO_4$, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $CdSO_4 \cdot 3/8\ H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ $In_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $Ce_2(SO_4)_3$, $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $Er_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$, $U(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $CrSO_4 \cdot 7H_2O$
Hexagonal	β-Li_2SO_4, γ-Na_2SO_4, K_2SO_4, Rb_2SO_4, Cs_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$ $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$
Triclin	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$

rețele monocline, fiind izomorfi (seria magneziană). Tot în rețele monocline cristalizează și sulfații de In, Th, U(IV) cu 9 molecule de apă, cel de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, sulfații lantanidelor octahidratați $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$; Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, precum și sulfatul de cadmiu cu o structură aparte: $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ redată în figura 10–19. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ și $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ cristalizează în rețele tricline, iar $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ și $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 12\ H_2O$ în rețele cubice. Următorii sulfați: $CeOSO_4 \cdot H_2O$, $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ și $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ formează lanțuri antiprismatice, iar $Zr(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, $n = 4, 5, 7$ constituie dimeri prin înlănțuirea a cîte doi dodecaedrii.

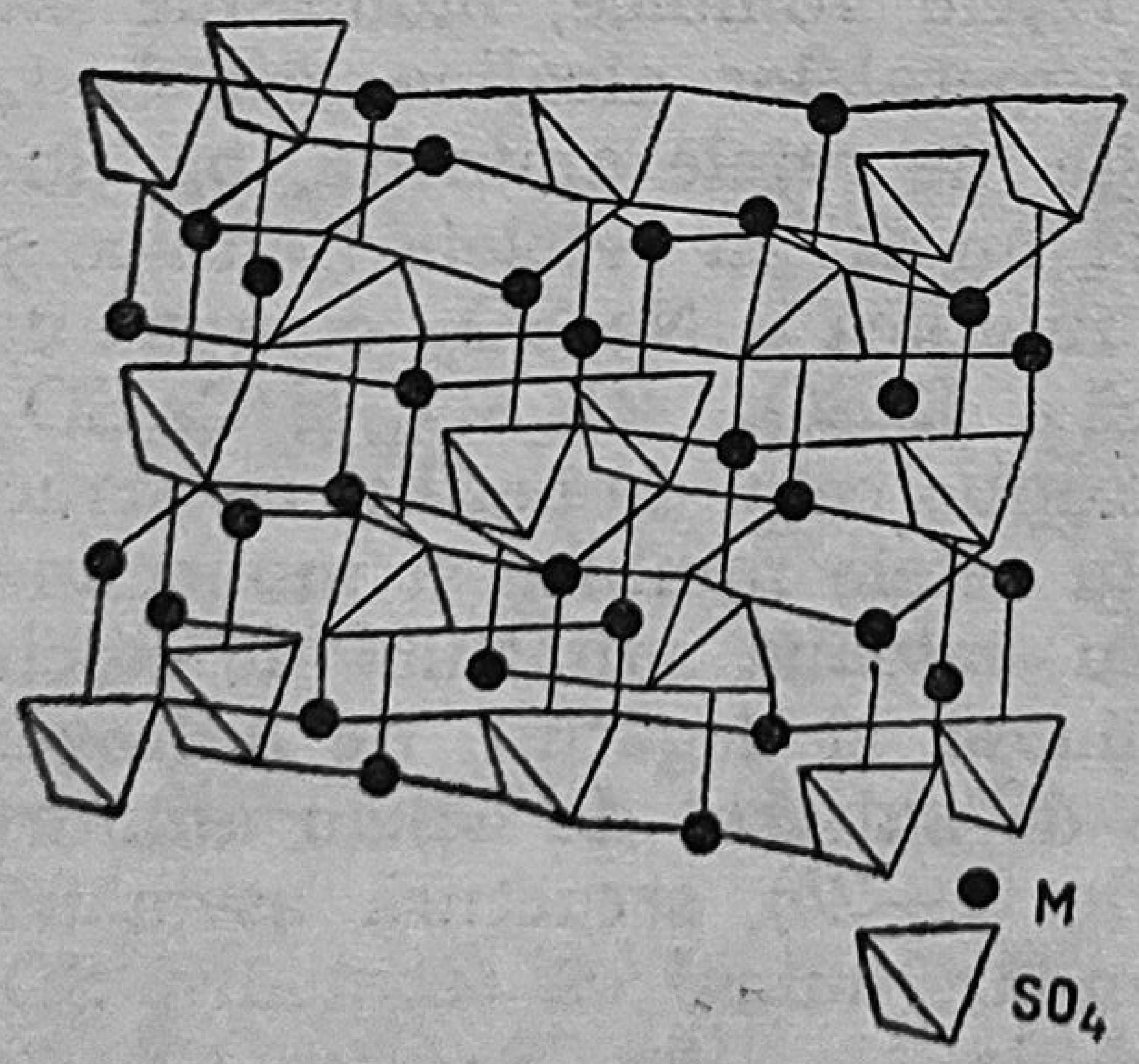


Fig. 10.15 Structura rombică a Na_2SO_4 și Ag_2SO_4.

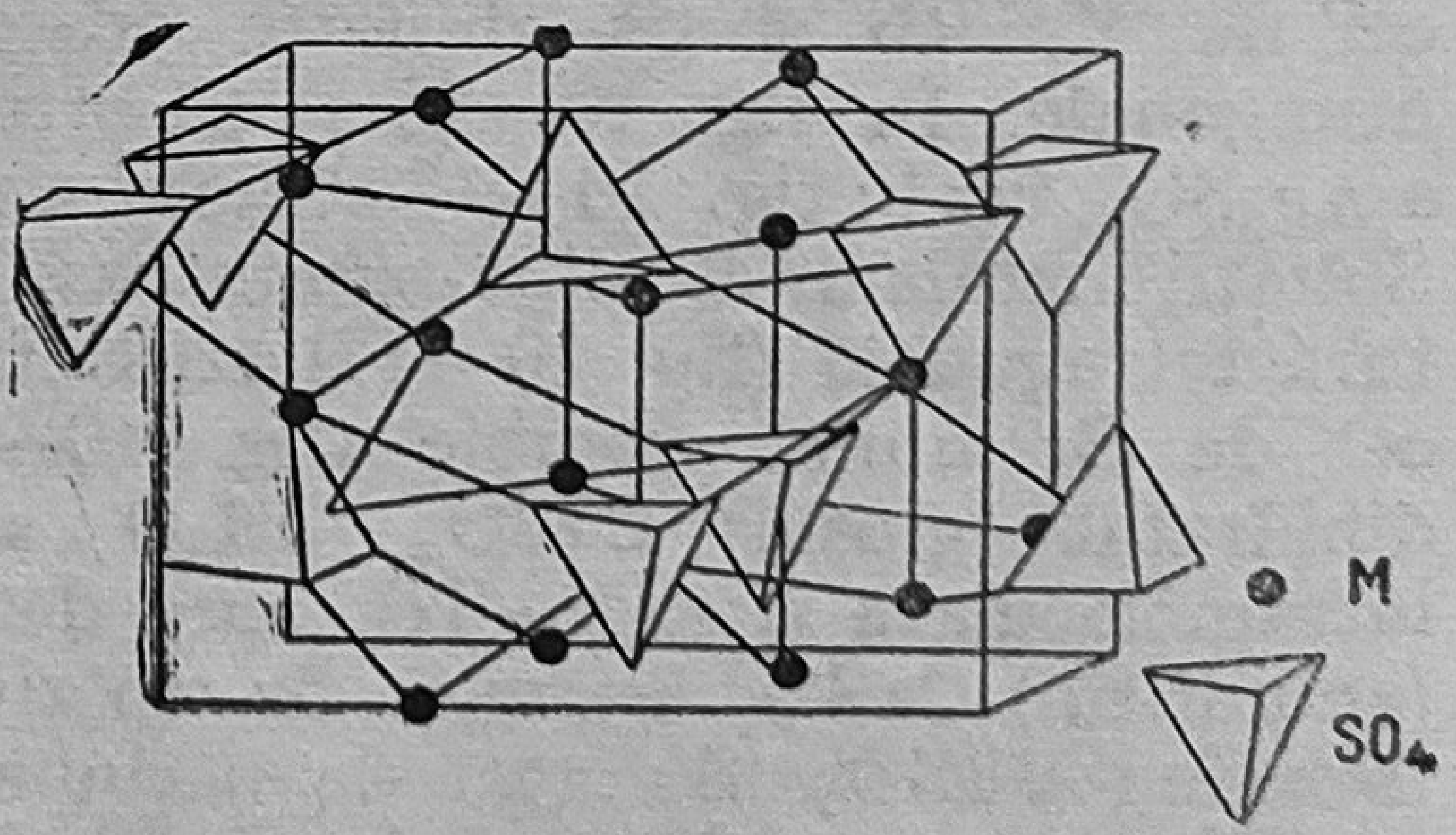


Fig. 10.16 Structura rombică a K_2SO_4, Rb_2SO_4 și Cs_2SO_4.

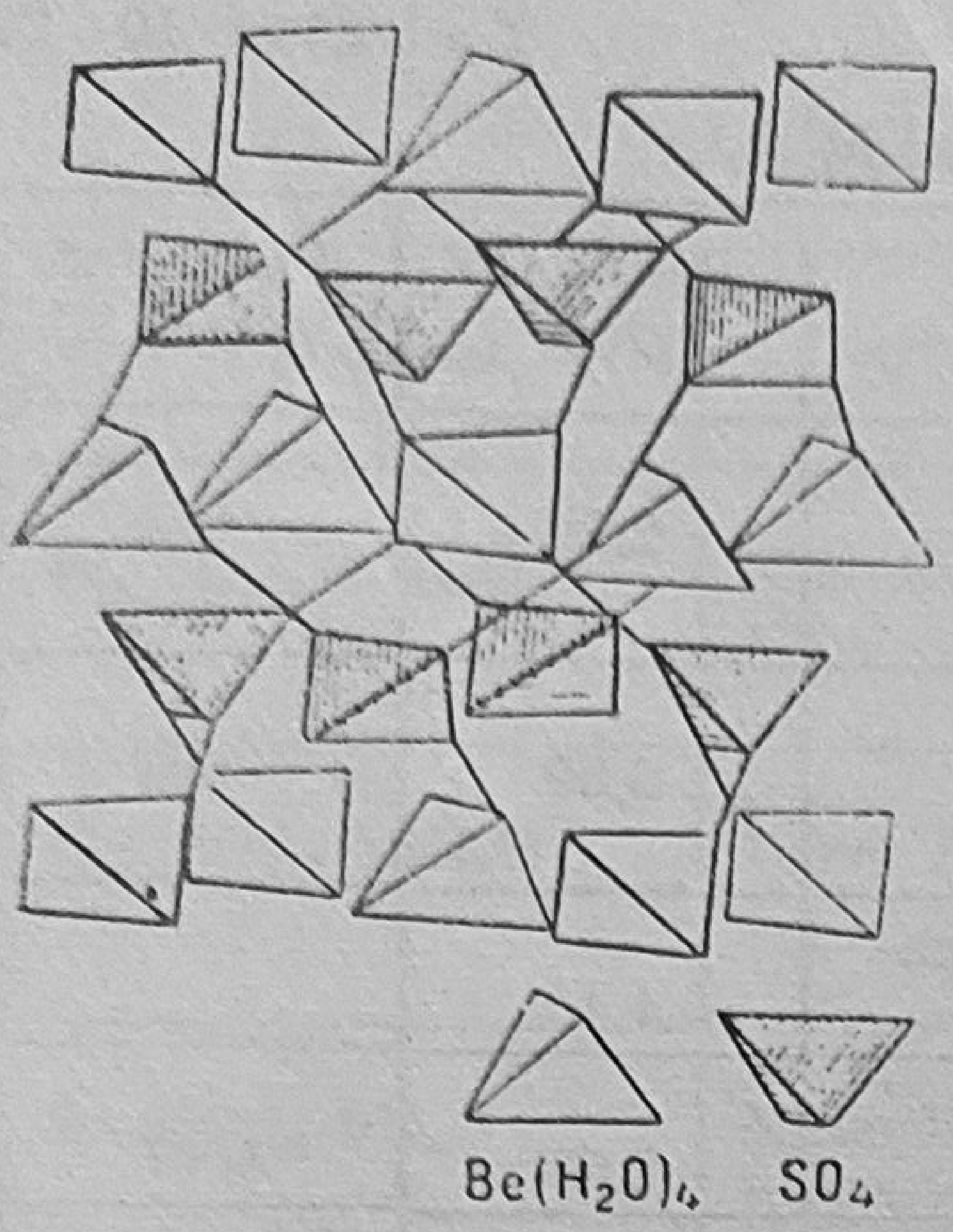


Fig. 10.17 Structura tetragonală a $[Be(H_2O)_4]SO_4$.

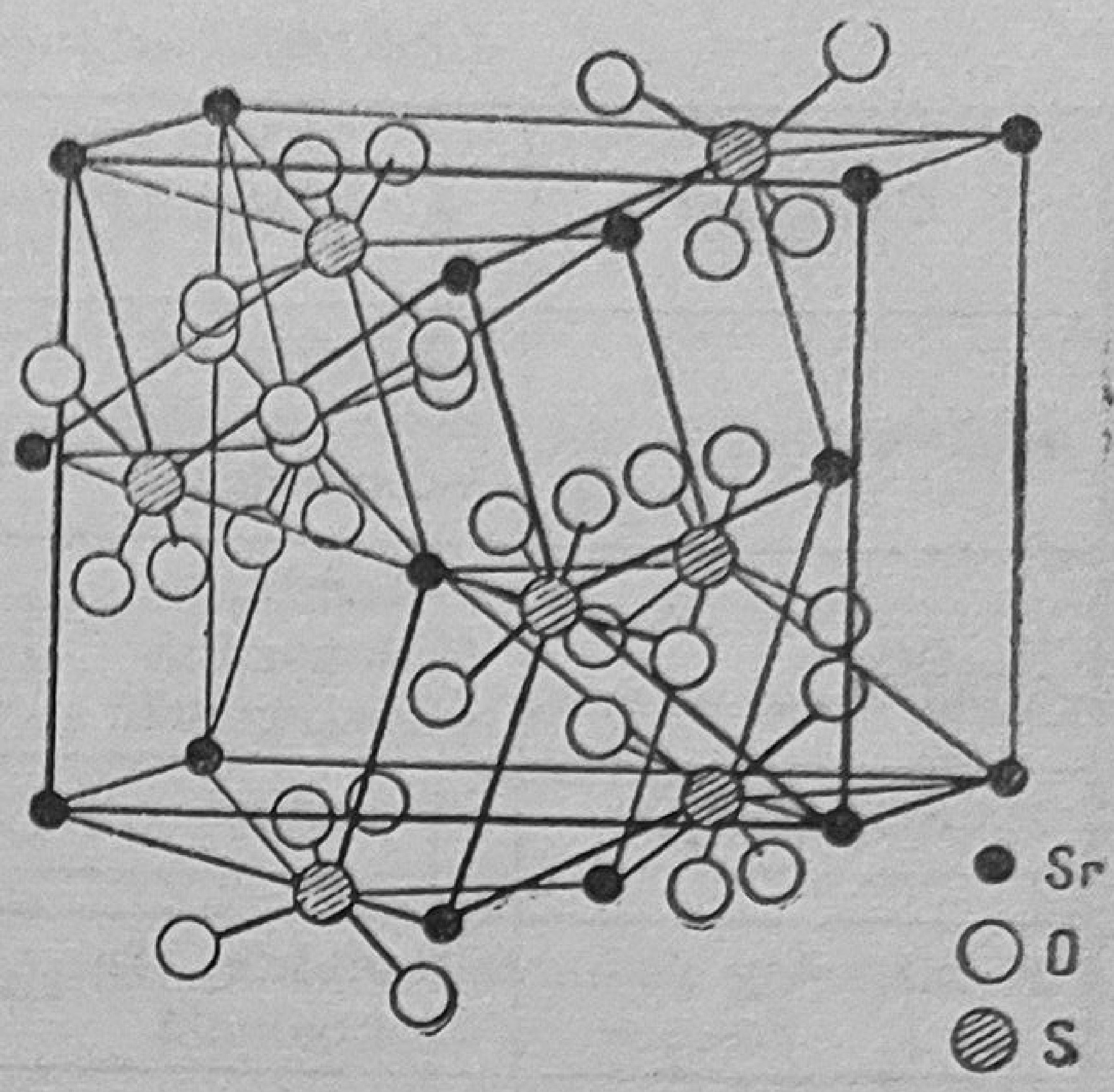


Fig. 10.18 Structura rombică a $SrSO_4$, $BaSO_4$ şi $PbSO_4$.

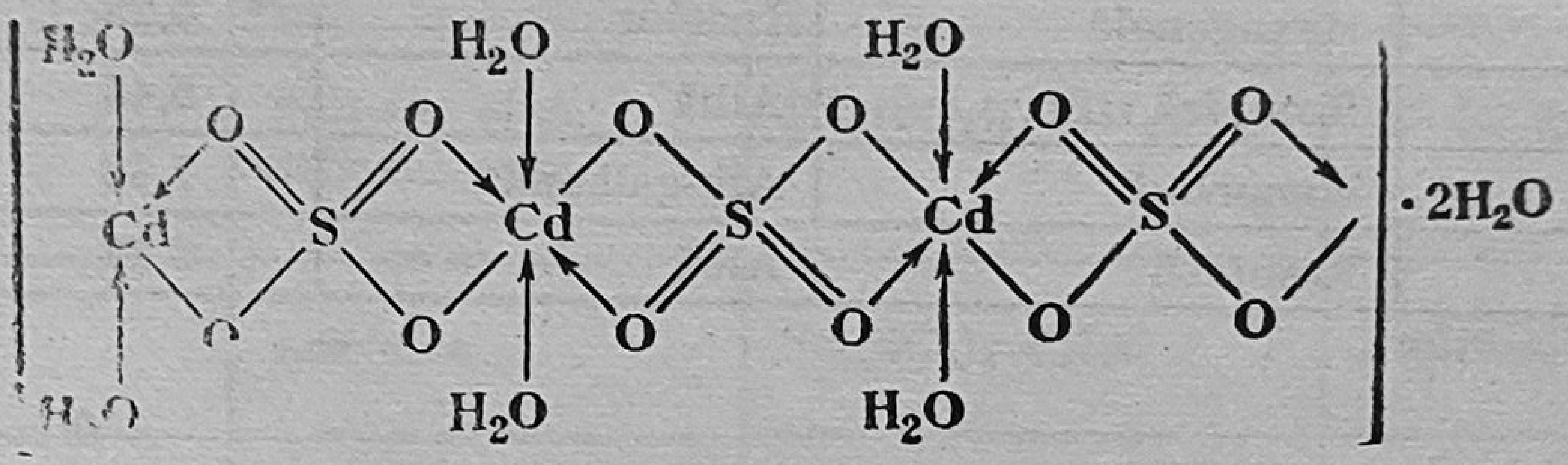


Fig. 10.19 Structura sulfatului de cadmiu $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$.

Sulfaţii metalelor din grupele principale şi cei din grupele III *B*, IV *B* şi II *B* se prezintă sub formă de substanţe pulverulente, albe amorfe sau cristaline incolore (tabelele 10—21, 10—22, 10—23 şi 10—24). Sulfaţii celorlalte elemente, în special tranziţionale, sînt foarte variat coloraţi în galben, roz, roşu, verde, albastru.

Majoritatea sulfaţilor, în primul rînd cei ai metalelor alcaline, de Be şi Mg, se dizolvă uşor în apă, spre deosebire de sulfaţii metalelor alcalino-pămîntoase, precum şi cei de Pb, Ag, Hg(I), Ti(III) Mn(III), U(IV), practic insolubili în apă. Sulfaţii de Na, Mg şi Mn au gust sărat. Un număr mare de sulfaţi printre care se găsesc cei ai metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, de Pb, Ag, Ti(III), Ti(IV), Zr(IV), V(III), Cr(II), Rh(III), Hg(II), Ni(II), Fe(II) sînt greu solubili în alcool. În general, sulfaţii metalici au mare tendinţă de a separa *cristalohidraţi* (tabela 10—25). La încălzire, sulfaţii metalelor alcaline se topesc fără descompunere, putîndu-se vaporiza între 860°—1067°C, pe cînd sulfaţii metalelor alcalino-pămîntoase, încălziţi peste 1200°—1500°C disociază conform echilibrului:

$$MSO_4 \xrightleftharpoons{1200°-1500°C} MO + SO_2 \qquad (10-129)$$

În particular, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, prin încălzire treptată se transformă în ispos, anhidrit şi apoi oxid:

$$\underset{\textit{Gips}}{CaSO_4 \cdot 2H_2O} \xrightarrow[-1,5H_2O]{128°C} \underset{\textit{Ipsos}}{CaSO_4 \cdot 0,5H_2O} \xrightarrow[-0,5H_2O]{163°C} CaSO_4 \xrightarrow{960°C} CaO + SO_2 + 1/2O_2 \qquad (10-130)$$

Tabela 10–21

Proprietăţile sulfaţilor metalici de tipul $M^{I}_{2}SO_4$

Compusul	*Structura, (Forma)*	*Culoarea*	*Densitatea* g/cm³	*Punctul de topire,* °C
Li_2SO_4	α-Monoclină β-Hexagonală γ-Rombică	Incolor	2,22	860
Na_2SO_4	α-Rombică β-Monoclină γ-Hexagonală	Incolor	2,69	884
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	Monoclină	Incolor, transparen	1,46	
K_2SO_4	Rombică Hexagonală	Incolor	2,66	1067
Rb_2SO_4	Rombică Hexagonală	Incolor	3,61	1060
Cs_2SO_4	Rombică Hexagonală	Incolor	4,23	1010
Ag_2SO_4	Rombică	Albă	5,45	652
Hg_2SO_4	Monoclină	Alb-galbenă	7,56	
Tl_2SO_4	Rombică	Albă	6,77	632

Tabela 10–22

Proprietăţile sulfaţilor metalici de tipul $M^{II}SO_4$

Compusul	*Structura, (forma), aspect*	*Culoarea*	*Densitatea* g/cm³	*Punctul de topire,* °C
$BeSO_4 \cdot 4H_2O$	Tetragonală	Incoloră	1,71	$400(-4H_2O)$
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Monoclină Rombică	Incoloră	1,63	1124
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Monoclină	Albă	2,32	1450
$SrSO_4$	Rombică	Incoloră	3,96	1580
$BaSO_4$	Rombică Monoclină	Albă-incoloră	4,50	1149
$SnSO_4$	Cristalină	Incoloră	3,90	200
$PbSO_4$	Monoclină, Rombică	Albă-incoloră	6,21	1000
$MnSO_4 \cdot 7H_2O$	Monoclină Rombică	Roşie	2,09	$280(-7H_2O)$
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Monoclină	Albastră-verde	1,89	$300(-7H_2O)$
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	Monoclină	Roşie-trandafirie	1,94	$420(-7H_2O)$
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	Monoclină	Verde	1,94	$103(-6H_2O)$
$PdSO_4 \cdot 2H_2O$	Cristalină	Roşie-brună		
$CrSO_4 \cdot 7H_2O$	Monoclină	Albastră	3,28	100
$UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$	Cristalină	Galbenă-verde		
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Monoclină	Incoloră	1,97	$280(-7H_2O)$
$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	Monoclină	Albă-incoloră	3,09	
$HgSO_4$	Rombică	Albă	6,47	
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Triclină	Albastră	2,28	$150(-5H_2O)$

Tabela 10—23

Proprietățile sulfaților metalici de tipul $M^{III}_2(SO_4)_3$

Compusul	*Aspectul*	*Compusul*	*Aspectul*
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Monoclin, alb-incolor	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Cubic, albastru-verde, violet
$Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Lame incolore	$Mn_2(SO_4)_3$	Pătratic, verde-închis, delicvescent
$In_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	Monoclin, alb, higroscopic	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	Rombic, galben, delicvescent
$Tl_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$	Foițe incolore	$Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Acicular, albastru
$Sb_2(SO_4)_3$	Pulbere albă, delicvescentă	$Rh_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$	Cubic, galben
$Bi_2(SO_4)_3$	Ace albe	$Sc_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$	Pudră-albă
$Ti_2(SO_4)_3$	Cristale verzi delicvescente	$La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	Hexagonal, incolor, higroscopic
$V_2(SO_4)_3$	Pulbere galbenă	$Au_2(SO_4)_3$	Galben, delicvescent

Tabela 10—24

Sulfați metalici de tipul $M^{IV}(SO_4)_2$

Compusul	*Aspectul*	*Compusul*	*Aspectul*
$Ge(SO_4)_2$	Cristale incolore	$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Rombic, incolor
$Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Hexagonal, incolor, delicvescent	$Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$	Monoclin, alb
$Pb(SO_4)_2$	Pudră, albă-galbenă	$U(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$	Monoclin, galben, verde
$Ti(SO_4)_2$	Pulbere albă, higroscopică	$Pt(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Plăci galbene

Tabela 10–25

Cristalohidrați ai sulfaților metalici

Nr. molec. apă	*Tipul sulfatului*	M	*Nr. molec. apă*	*Tipul sulfatului*	M
0,5	$MSO_4 \cdot 0,5H_2O$	Ca	7	$M_2SO_4 \cdot 7H_2O$ $MSO_4 \cdot 7H_2O$ $M_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$	Na, Tl Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Cr, V Bi, Fe
1	$M_2SO_4 \cdot H_2O$ $MSO_4 \cdot H_2O$ $M_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$	Li Mg,Mn,Zn, Cd Fe	8	$M_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ $M(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ $3MSO_4 \cdot 8H_2O$	La, Y, Ti, Ce, Dy, Er Eu, Gd, Lu, Nd, Sm, Tb U, Th Cd
2	$MSO_4 \cdot 2H_2O$ $M_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ $M(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Mg, Ca, Mn, Zn, Pd Bi Sn	9	$M_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ $M(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$	In, La, Fe U, Th
3	$MSO_4 \cdot 3H_2O$ $M_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$	Mg, UO_2^{2+} In, Bi, Fe	10	$M_2SO_4 \cdot 10H_2O$ $M_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$	Na Al, Fe
4	$MSO_4 \cdot 4H_2O$ $M_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	Be, Mg, Mn, Pt, Zn, Cd Fe,Rh	12	$MSO_4 \cdot 12H_2O$ $M_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$	Mg In, Fe, Rh
5	$MSO_4 \cdot 5H_2O$ $M_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$	Cu, Mg, Mn In	16	$M_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$	La
6	$MSO_4 \cdot 6H_2O$ $M_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$	Mg, Zn, Cd Al, In, Sc, La, Fe, Rh	18	$M_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Al, Ga, Co, Cr

Sulfații metalelor tranziționale disociază la temperaturi mai joase, de exemplu:

$$2FeSO_4 \xrightleftharpoons{250\,^{\circ}C} Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3 \qquad (10-131)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 \xrightleftharpoons{721\,^{\circ}C} Fe_2O_3 + 3SO_3 \qquad (10-132)$$

iar sulfații metalelor nobile se descompun punînd în libertate metalul respectiv:

$$Ag_2SO_4 \xrightleftharpoons{1085\,^{\circ}C} 2Ag + SO_2 + O_2 \qquad (10-133)$$

La temperaturi ridicate, numeroși sulfați pot fi reduși la metalul corespunzător de către H_2, C, CO, S, etc. Sub acțiunea apei, sulfații metalelor din grupele principale III *A* — VI *A*, precum şi cel de Be, hidrolizează, soluţiile prezentînd caracter acid. De exemplu:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \tag{10—134}$$

În cazul sulfaţilor de Ge, Sn şi Pb, în urma reacţiilor de hidroliză se obţin dioxizi (GeO_2, SnO_2, PbO_2), iar în cazul celor de Sb(III) şi Bi(III) rezultă sărurile bazice de *stibil* SbO^+ şi *bismutil* BiO^+ greu solubile:

$$M(SO_4)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons MO_2 + 2H_2SO_4;\ M = Ge,\ Sn,\ Pb \tag{10—135}$$

$$M_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightleftharpoons (MO)_2SO_4 + 2H_2SO_4;\ M = Sb,\ Bi \tag{10—136}$$

Sulfaţii metalelor tranziţionale de asemenea hidrolizează sub acţiunea apei trecînd în săruri de *titanil* TiO^{2+}, *zirconil* ZrO^{2+}, *hafnil* HfO^{2+}, *vanadil* VO^{2+}, etc., conform reacţiei generale:

$$M(SO_4)_2 + H_2O \rightleftharpoons MOSO_4 + H_2SO_4 \tag{10—137}$$

uneori hidroliza mergînd pînă la separarea de oxizi superiori, de exemplu:

$$VOSO_4 + H_2O \rightleftharpoons VO_2 + H_2SO_4 \tag{10—138}$$

$$Ta_2(SO_4)_5 + 5H_2O \rightleftharpoons Ta_2O_5 + 5H_2SO_4 \tag{10—139}$$

Asemănător şi sulfaţii metalelor nobile hidrolizează trecînd în compuşi bazici:

$$3HgSO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons HgSO_4 \cdot 2HgO + 2H_2SO_4 \tag{10—140}$$

$$Au_2(SO_4)_3 + 4H_2O \rightleftharpoons 2AuOOH + 3H_2SO_4 \tag{10—141}$$

Restul sulfaţilor corespunzînd metalelor tranziţionale în stările de oxidare (II) cum sînt cei de Fe, Cu, Zn sau în starea de oxidare (III) ca de exemplu cei de Sc, Y, La, Ln, Cr,... hidrolizează cu separarea hidroxidului corespunzător.

10.4.2.2. HIDROGENOSULFAŢII (SULFIŢII ACIZI)

Metalele în starea de oxidare (I—IV) au posibilitatea de a constitui clase de hidrogenosulfaţi de tipul:

— M^IHSO_4; M^I = Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag

— $M^{II}(HSO_4)_2$; M^{II} = Mg, Ca, Sr, ...

— $M^{III}(HSO_4)_3$; M^{III} = In, Tl, ...

Sinteza sulfaţilor acizi se realizează prin tratarea unor săruri alcaline (halogenuri, azotaţi, etc.) cu acid sulfuric, sau prin cristalizarea din soluţiile sulfaţilor neutri trataţi în exces cu acid sulfuric. Sulfaţii acizi se prezintă ca substanţe incolore, cristalizate în reţele monocline, rombice sau tricline (tabela 10—26), solubile în apă şi greu solubile în alcool. Încălziţi peste temperatura de topire, se transformă în *pirosulfaţi*:

$$2MHSO_4 \xrightarrow{Calcinare} M_2S_2O_7 + H_2O \tag{10—142}$$

Tabela 10–26

Exemple de hidrogenosulfaţi

Compusul	*Structura, (forma), aspect*	*Culoarea*	*Densitatea, g/cm³*	*Punctul de topire, °C*
$NaHSO_4$	Triclină	Incoloră	2,45	>315
$NaHSO_4 \cdot H_2O$	Monoclină	Incoloră	2,10	58,54
$KHSO_4$	Monoclină Rombică	Incoloră	2,24	210
$RbHSO_4$	Rombică	Albă	2,89	
$CsHSO_4$	Rombică	Incoloră	3,35	
$TlHSO_4$	Solid	Incoloră		120
$AgHSO_4$	Prisme	Galbenă		

În mod deosebit, $KHSO_4$ se utilizează la solubilizarea prin topire a oxizilor de tipul MO_2 ($M = Ti, Zr, \ldots$) sau M_2O_3 ($M = Al, Cr, \ldots$):

$$MO_2 + 4KHSO_4 = M(SO_4)_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O \qquad (10-143)$$

$$M_2O_3 + 6KHSO_4 = M_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O \qquad (10-144)$$

Un caz particular de sulfaţi acizi îl constituie posibilitatea unor sulfaţi metalici de a cristaliza cu *n* molecule de acid sulfuric, uneori chiar şi de apă, de exemplu: $Al_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Bi_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot xH_2O$, $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 25H_2O$, $Cr(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 16H_2O$, $Ag_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4$.

10.4.2.3. SULFAŢII DUBLI

Numeroşi sulfaţi ai metalelor cristalizează împreună sub formă de sulfaţi dubli, cum sînt *schöniţii*, *alaunii* şi alţii.

Sulfaţii dubli de tip schöniţi, rezultă din cristalizarea simultană a sulfaţilor metalelor alcaline cu sulfaţi ai metalelor divalente şi şase molecule de apă:

— $M^I_2SO_4 \cdot M^{II}SO_4 \cdot 6H_2O$; $M^I = Na, K, Rb, NH_4$; $M^{II} = Cu, Fe, Zn, Mg, \ldots$

Numele lor derivă de la $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (schönit) ce se găseşte răspîndit în apa mărilor. Schöniţii sînt substanţe cristaline monocline, izomorfe, coloraţi în alb pînă la verde-albastru în cazul $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ (sarea lui Mohr).

Alaunii, reprezintă cele mai tipice săruri duble şi se obţin prin cristalizarea sulfaţilor alcalini sau de amoniu cu sulfaţi ai elementelor în starea de oxidare (III) și 12 molecule de apă, sub formă de octaedrii colorați, de tipul:

— $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; M^I = Na, K, Rb, Cs, NH_4;
M^{III} = Al, Cr, Fe, Mn, Ni, V, Co, Rh, Ir, ...

Structural, alaunii sînt substanțe cristaline, izomorfe de tipul: $[M^I(H_2O)_6][M^{III}(H_2O)_6][SO_4]_2$, constituiți din tetraedre de SO_4 și octaedre $[M^I(H_2O)_6]$ și $[M^{III}(H_2O)_6]$, cele din urmă rezultate prin coordinarea a cîte șase molecule de apă în jurul ionilor de M^I și M^{III}. În esență, rețeaua lor este o rețea cubică complexă, în care elementele componente sînt dispuse după cum urmează:

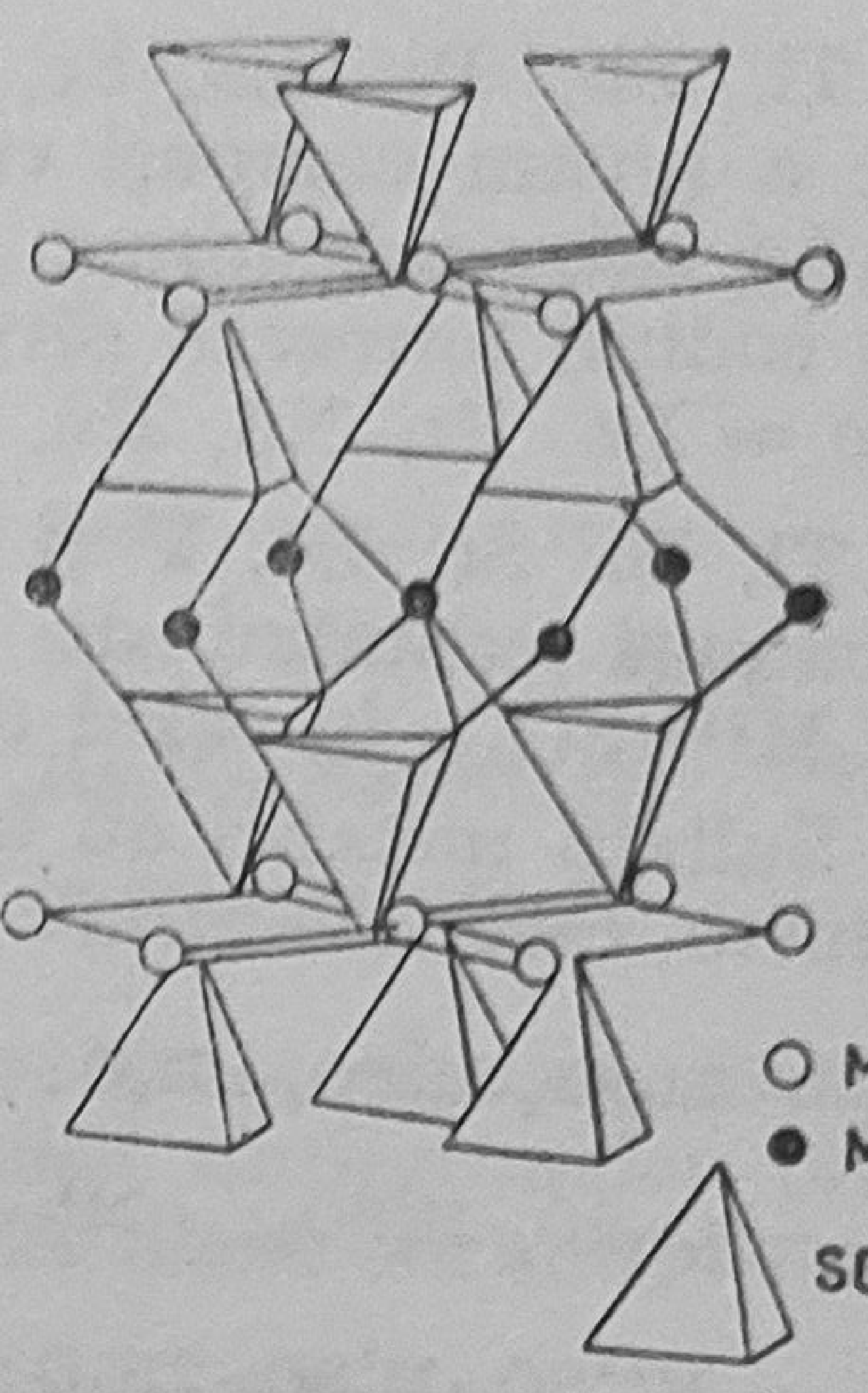


Fig. 10.20 Structura hexagonală a alaunilor fără apă de cristalizare.

Octaedrii $[M^I(H_2O)_6]$ și cei de $[M^{III}(H_2O)_6]$ alcătuiesc o rețea de tipul NaCl, ocupînd alternativ nodurile rețelei după o coordinare 6:6. În acest fel, octaedrii de $[M^{III}(H_2O)_6]$ ocupă mijlocul muchiilor cubului și centrul acestuia, iar octaedrii de $[M^I(H_2O)_6]$ vîrfurile cubului și centrul fețelor. Totodată, octaedrii de $[M^I(H_2O)_6]$ și cei de $[M^{III}(H_2O)_6]$ împreună cu tetraedrii SO_4 alcătuiesc o rețea de tip CsCl și ca urmare, fiecare octaedru conținînd M^I și M^{III} este înconjurat de cîte 8 tetraedre de SO_4, respectiv, fiecare tetraedru de SO_4 este înconjurat de cîte 4 octaedre de $[M^I(H_2O)_6]$ și de cîte 4 octaedre de $[M^{III}(H_2O)_6]$.

Alaunii fără apă de cristalizare au structuri hexagonale compacte (fig. 10—20). În tabela 10—27 se dau cîteva exemple de alauni. Menționăm că pînă în prezent nu se cunosc alauni de Bi, Li, Cu(I), Ag, Hg(I) și de lantanide. Dacă alaunii sînt stabili în stare solidă, în soluție se comportă ca amestecuri de două componente.

Tabela 10—27

Exemple de alauni

Compusul	*Culoarea*	*Compusul*	*Culoarea*
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Incolor	$RbTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Roșie
$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Violet	$CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Violet Ametist
$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Ametist	$TlV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Roșie-violet
$CsGa(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Incolor	$KV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Violet
$KIn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Incolor	$NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Violet

Tl, Sb, Bi, La, Sc, V și Au în starea de oxidare (III), au capacitatea de a separa compuși cristalini de tipul: $M^{I}[M^{III}(SO_4)_2]$, în cazul Sc, V și Au chiar sub forma acizilor corespunzători: $HM^{III}(SO_4)_2$. Lantanidele cu sodiul, formează săruri duble monohidratate de tipul $NaLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$, Ln = La, Pr, Nd, Eu, Y, cu coordinanță 8.

Tl, Bi, Sc, La, Y și Fe în starea de oxidare (III) de asemenea separă compuși cristalini de tipul $M_3^{I}M^{III}(SO_4)_3$ precum și acizii de tipul $H_3M^{III}(SO_4)_3$ în cazul cînd M^{III} = La, Y.

Sulfații metalici au încă numeroase posibilități de a forma săruri duble dintre care amintim:

- $Li_2SO_4 \cdot M_2^{I}SO_4 \cdot nH_2O$; $M^{I} = Na, K$; $CaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$;
- $Cs_2SO_4 \cdot M_2^{I}SO_4$; $M^{I} = Na, K$; $Mn_2(SO_4)_3 \cdot M^{III}(SO_4)_2$; $M^{III} = Al, Fe, Cr$;
- $M^{II}SO_4 \cdot M_2^{I}SO_4 \cdot 2H_2O$; $M^{II} = Be, Mg$; $M_2^{I}SO_4 \cdot 3HgSO_4 \cdot 2H_2O$; $M^{I} = K, NH_4$
  $M^{I} = K, NH_4$;
- $MgSO_4 \cdot M_2^{I}SO_4 \cdot 4H_2O$; $M^{I} = Na, K$; $M_2^{I}[Zr(SO_4)_2(H_2O)_2] \cdot nH_2O$
  $M^{I} = Na, K$; $n = 2,0$

În cazul $K_2Ca(SO_4)_2$ și $Na_2Ca(SO_4)_2$, calciul prezintă coordinanță 8, în cadrul unor rețele de antiprismă distorsionată.

Singura formă sub care este cunoscut sulfatul de Nb(III), corespunde unui sulfat dublu de niobiu și amoniu:

$$Nb_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O$$

10.4.2.4. SULFATO-COMPLECȘI

Ionul SO_4^{2-} poate îndeplini și funcția de ligand, ocupînd unul sau mai multe puncte coordinative în sfera ionilor complecși, de exemplu: $[CoSO_4(NH_3)_5]X$, $[CoSO_4(H_2O)(NH_3)_4]X$, $[CrSO_4(H_2O)_5]X$, $[CeSO_4(NH_3)_5]X$; $X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_3^-$.

Dintre combinațiile complexe conținînd anionul sulfat ca ligand chelatic bidentat, rețin atenția trisulfato- și tetrasulfato-complecșii.

Din prima grupă menționăm *trisulfato-complecșii de tipul:* $M_2^{I}[M^{IV}(SO_4)_3]$; M^{I} = Na, K iar M^{IV} = Ti, Zr, Hf. Trisulfato-zirconatul de disodiu trihidratat $Na_2[Zr(SO_4)_3] \cdot 3H_2O$ conținînd spirale anionice, în care zirconiul este octacoordinat: $[Zr(SO_4)_3(H_2O)_2]_n^{2n-}$.

Tot în această grupă se încadrează și trisulfato-complecșii de actinil de tipul: $[AnO_2(SO_4)_3]^{4-}$; An = U, Pu cu coordinanță opt, sarea $Cs_2[(UO_2)_2(SO_4)_3]$ avînd structură de bipiramidă pentagonală, iar ionii de cesiu coordinanță 8 și 12.

Cele mai importante clase de *tetrasulfato-complecși* sînt de tipul: $(CN_3H_6)_4[Zr(SO_4)_4] \cdot H_2O$, $M_4^{I}[Th(SO_4)_4] \cdot nH_2O$; M^{I} = Rb, Cs; $[AnO_2(SO_4)_4]^{6-}$; An = U, Np, Pu a căror rețele le conferă octacoordinanță.

În cazul zirconiului se cunoaște și un octasulfato-complex: $K_9H_3[Zr(SO_4)_8] \cdot H_2O$.

10.4.2.5. SULFAŢII BAZICI

În prezenţa hidroxizilor alcalini, metalele din grupele *IIIA—VA* şi cele tranziţionale, separă sulfaţi bazici cum sînt:

$Al_2(SO_4)_2(OH)_2 \cdot 11\ H_2O$;
$Al_2SO_4(OH)_4 \cdot 7\ H_2O$;
$(AlO)_2SO_4 \cdot 9\ H_2O$;
$(BiO)_2SO_4$;
$Cr(OH)SO_4$
$2\ MnSO_4 \cdot Mn(OH)_2$;
$NiSO_4 \cdot 3\ Ni(OH)_2 \cdot nH_2O$;
$Cu_2(OH)_2SO_4$;
$ZnSO_4 \cdot xZnO \cdot n\ H_2O$;
$CdSO_4 \cdot xCd(OH)_2 \cdot nH_2O$;
$Hg_2SO_4 \cdot Hg_2O \cdot H_2O$;
$HgSO_4 \cdot HgO \cdot Hg_2O$.

Sulfaţii bazici de Th şi U(IV) de tipul $M(OH)_2SO_4$ cu structură antiprismatică, formează polimeri filiformi în urma înlănţuirii antiprismelor prin muchiile opuse ale unei feţe pătratice, în care vîrfurile libere ale antiprismelor fixează atomii de oxigen ai anionilor.

Dihidroxo-trisulfatul de zirconiu tetrahidratat $Zr_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$, structural este constituit din dimeri dodecaedrici înlănţuiţi, în care fiecare atom de zirconiu este octacoordinat.

Sulfaţii bazici de ceriu şi uraniu, sînt hexameri antiprismatici rezultaţi prin gruparea a şase antiprisme astfel încît închid un gol octaedric: $Ce_6O_4(OH)_4(SO_4)_6$; $U_6O_4(OH)_4(SO_4)_6$. În aceste reţele, ceriul şi uraniul ocupă centrele prismelor, oxigenul şi grupările OH vîrfurile comune, iar atomii de oxigen din sulfat, vîrfurile libere, participînd totodată la înlănţuirea unităţilor hexamere între ele.

10.4.3. TIOSULFAŢII

Acidul tiosulfuric $H_2S_2O_3$ un acid puternic, comparabil cu acidul sulfuric dar instabil, formează o singură serie de săruri neutre *tiosulfaţii* de tipul:

— $M^I_2S_2O_3$; M^I = Na, K, Rb, Cs, Ag;
— $M^{II}S_2O_3$; M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Fe, Hg, ...

10.4.3.1. METODE DE PREPARARE

a) Din reacţia dintre sulfit sau carbonat alcalin şi sulf la fierbere (60°—100°C) în absenţa aerului:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3 \qquad (10-145)$$

$$3Na_2CO_3 + 4S = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S + 3CO_2 \qquad (10-146)$$

b) Oxidarea sulfurilor, hidrogenosulfurilor sau a polisulfurilor în prezenţa oxigenului din aer, MnO_2 sau $K_2Cr_2O_7$, de exemplu:

$$2NaHS + 2O_2 = Na_2S_2O_3 + H_2O \qquad (10-147)$$

$$2Na_2S + 8MnO_2 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2NaOH + 4Mn_2O_3 \qquad (10-148)$$

c) Tiosulfatul de sodiu se obţine şi prin fierberea unui amestec de Na_2CO_3 cu Na_2S şi SO_2:

$$Na_2CO_3 + 2Na_2S + 4SO_2 = 3Na_2S_2O_3 + CO_2 \qquad (10-149)$$

d) Trecînd un curent de H_2S şi SO_2 în soluţie de NaOH:

$$4SO_2 + 2H_2S + 6NaOH = 3Na_2S_2O_3 + 5H_2O \qquad (10-150)$$

10.4.3.2. PROPRIETĂŢI

Tiosulfaţii cristalizează din soluţii sub formă de cristale monocline, transparente ($Na_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$), rombice ($3K_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ dimorf putînd fi şi monoclin, BaS_2O_3) sau tricline (CaS_2O_3).

Tiosulfaţii metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, de plumb, argint şi alţii, sînt substanţe albe-incolore, $FeS_2O_3 \cdot 5H_2O$ fiind colorat în verde (tabela 10—28). Compuşii de potasiu şi fier au proprietăţi delicvescente, iar $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ este efluorescent. Tiosulfaţii metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, de fier şi alţii sînt uşor solubili în apă, cea mai mică solubilitate fiind întîlnită la $Ag_2S_2O_3$.

Tabela 10—28

Tiosulfaţi metalici

Compusul	*Forma cristalină, aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Densitate,* g/cm³
$Na_2S_2O_3$	Monoclină	Albă-incoloră, solubil în apă	1,66
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	Monoclină	Albă-incoloră, solubil în apă, insolubil în alcool, efluorescent	1,72
$3K_2S_2O_3 \cdot H_2O$	Monoclină	Albă-incoloră, solubil în apă, insolubil în alcool, delicvescent, se descompune la cald	2,23
$3K_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	Rombică	Albă-incoloră, solubil în apă, se descompune la cald	
$MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$	Prisme	Incoloră, solubil în apă şi alcool	1,81
CaS_2O_3	Triclină	Albă, solubil în apă şi alcool, se descompune la cald	1,80
$SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$	Monoclină	Albă, solubil în apă, insolubil în alcool	2,17
BaS_2O_3	Rombică	Albă, greu solubil în apă, se descompune la cald	
PbS_2O_3	Cristale	Albă, solubil în acizi, tiosulfat de sodiu, se descompune la cald	5,18
$Ag_2S_2O_3$		Albă, greu solubilă în apă, solubilă în NH_4OH, $Na_2S_2O_3$, se descompune la cald	
$FeS_2O_3 \cdot 5H_2O$	Cristale	Verde, delicvescent, solubil în apă, se descompune în apă caldă, solubil în alcool	
$Na_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$	Cristale	Albă, solubil în apă, insolubil în alcool	

Dintre hidraţi menţionăm pentahidraţii de Na, K, Sr şi Fe şi hexahidratul de Mg.

Spre deosebire de tiosulfaţii metalelor alcaline, stabili în stare solidă şi chiar în soluţii apoase, tiosulfaţii metalelor grele (Pb, Ag, Hg, ...), în timp se transformă în sulfuri, iar compuşii de Al, Cr, Zn nici nu pot exista.

Acizii minerali descompun tiosulfaţii, rezultînd un amestec de sulfat, sulf, sulfit, etc., la cald şi în mediu puternic acid, descompunerea avînd loc conform ecuaţiei :

$$3Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + 4S + H_2O \qquad (10-151)$$

Reducătorii energici (C, Al, $SnCl_2$, ...) reduc tiosulfaţii la sulf sau sulfură, de exemplu :

$$Na_2S_2O_3 + 3C = Na_2S_2 + 3CO \qquad (10-152)$$

În mediu alcalin reacţionează cu permangantul de potasiu şi cu apa oxigenată, fiind oxidaţi la sulfaţi :

$$8KMnO_4 + 3K_2S_2O_3 + H_2O = 6K_2SO_4 + 2KOH + 8MnO_2 \qquad (10-153)$$

$$Na_2S_2O_3 + 2NaOH + 4H_2O_2 = 2Na_2SO_4 + 5H_2O \qquad (10-154)$$

iar în mediu acid, apa oxigenată îi oxidează în tetrationaţi $S_4O_6^{2-}$. Acelaşi lucru se obţine şi prin oxidare electrolitică în soluţie glicolică acidă, utilizînd anozi de platină.

Ionul tiosulfat $S_2O_3^{2-}$ participă ca ligand la formarea unor *combinaţii complexe :* $Sr[Ag_2(S_2O_3)_2] \cdot H_2O$; $Ca[Ag_2(S_2O_3)_2] \cdot 6H_2O$, etc. De asemenea se cunosc ionii : $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$; $[Ag(S_2O_3)]^{-}$ şi $[Ag(S_2O_3)_5]^{9-}$.

Dintre tiosulfaţi, cel mai utilizat este tiosulfatul de sodiu $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ în fotografie la dizolvarea halogenurilor de argint în procesul de fixare, în iodometrie, în industria textilă, în tabăcărie, etc.

10.5. SĂRURILE UNOR OXIACIZI AI HALOGENILOR

10.5.1. CLORAŢII

Acidul cloric $HClO_3$, acid monobazic puternic, stabil în soluţie apoasă pînă la concentraţia de 40%, formează săruri stabile atît în stare solidă cît şi în soluţie apoasă, *cloraţii* de tipul :

- $M^{I}ClO_3$; M^{I} = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, Hg ;
- $M^{II}(ClO_3)_2$; M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg ;
- $M^{III}(ClO_3)_3$; M^{III} = Al, Fe, Co, ...

10.5.1.1. METODE DE PREPARARE

a) Neutralizarea acidului cloric cu hidroxizi alcalini :

$$MOH + HClO_3 = MClO_3 + H_2O ; \; M = Li, Na, K, \ldots \qquad (10-155)$$

b) Încălzirea soluţiilor de hipocloriţi alcalini la ~ 70°C :

$$3MClO \xrightarrow{70^{\circ}C} MClO_3 + 2MCl ; \; M = Na, K, \ldots \qquad (10-156)$$

c) Acţiunea clorului asupra soluţiilor de carbonaţi sau hidroxizi ai metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase, de exemplu:

$$K_2CO_3 + Cl_2 + H_2O = KCl + KHCO_3 + HClO \qquad (10-157)$$

$$3HClO + 3KCl + 3KHCO_3 = KClO_3 + 5KCl + 3H_2CO_3 \qquad (10-158)$$

d) Cloratul de sodiu se fabrică prin electroliza soluţiilor apoase de NaCl fără diafragmă, cînd clorul rezultat reacţionează cu NaOH trecînd în hipoclorit, care ulterior disproporţionează la clorat.

10.5.1.2. PROPRIETĂŢI

Cloraţii sînt substanţe bine cristalizate în sistemele:

— monoclin: $KClO_3$, $Ca(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$, $Pb(ClO_3)_2$;

— cubic: $NaClO_3$, $Co(ClO_3)_2$, $Cu(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(ClO_3)_2 \cdot H_2O$;

— rombic: $LiClO_3$, $Sr(ClO_3)_2$, $Hg_2(ClO_3)_2$;

cloratul de sodiu fiind dimorf (trigonal şi cubic). În figura 10—21 se prezintă reţeaua cristalină a $NaClO_3$, iar în figura 10—22 reţeaua $KClO_3$. Mai semnalăm $AgClO_3$ tetragonal, $RbClO_3$ triclin şi $Al(ClO_3)_3 \cdot 6H_2O$ trigonal.

Majoritatea sînt substanţe albe-incolore cu unele excepţii: $Ca(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$ alb-gălbui, $Co(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$ şi $Ni(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$ roşii, $Cu(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$ verde şi $Zn(ClO_3)_2 \cdot 4H_2O$ galben-incolor, solubile în apă, chiar şi cele ale metalelor grele (tabela 10—29).

Cloraţii de Mg, Ca, Al, Pb, Ag, Co, Cu, Zn şi Cd sînt delicvescenţi iar $NaClO_3$ higroscopic. Se cunosc *hidraţi* cu 1—8 molecule de apă:

$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$
$Ca(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$
$Cd(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$
$Zn(ClO_3)_2 \cdot 4H_2O$
$Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$
$Al(ClO_3)_3 \cdot 6H_2O$
$Co(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$
$Cu(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$
$Sr(ClO_3)_2 \cdot 8H_2O$

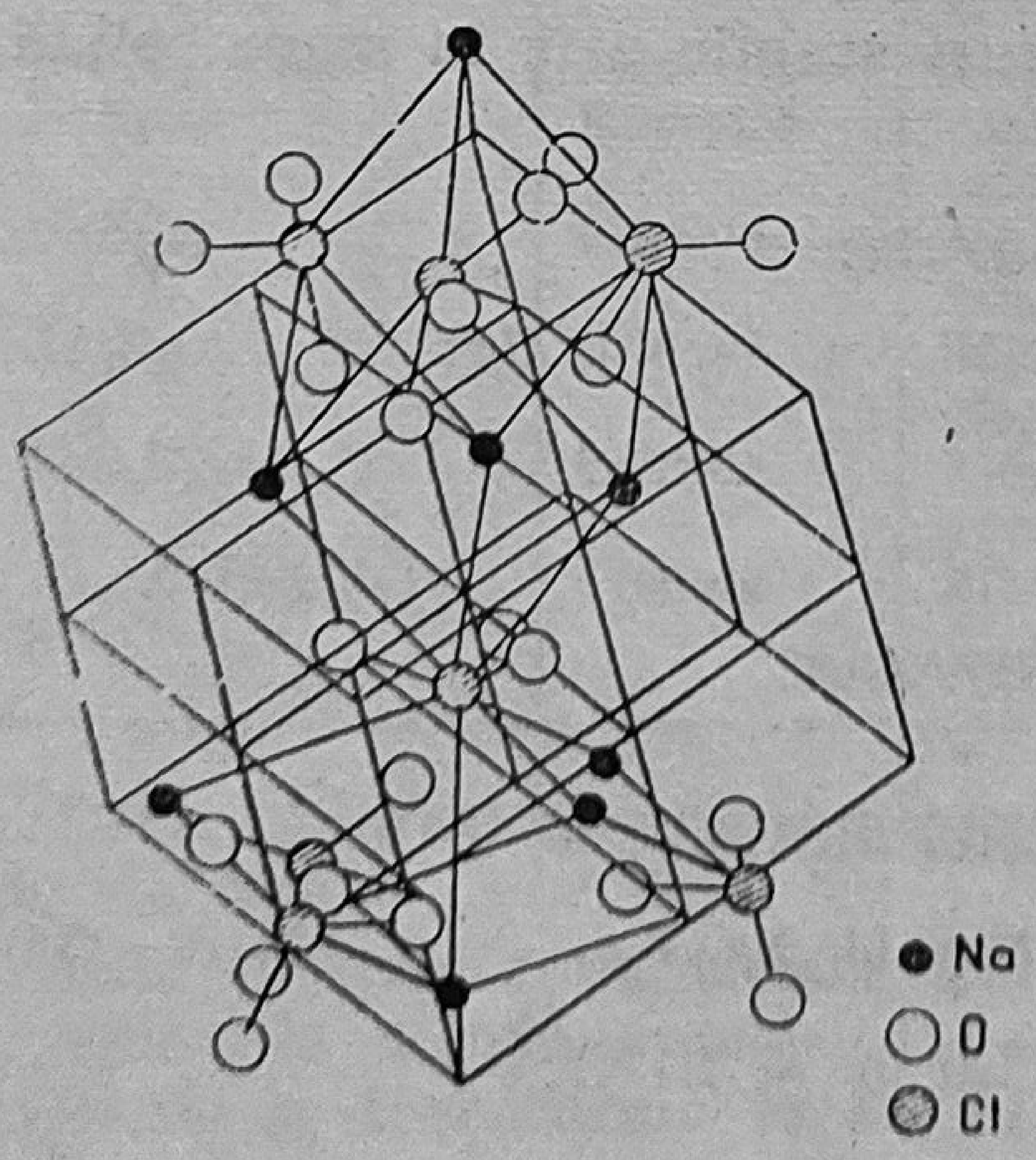


Fig. 10.21 Structura cubică a $NaClO_3$.

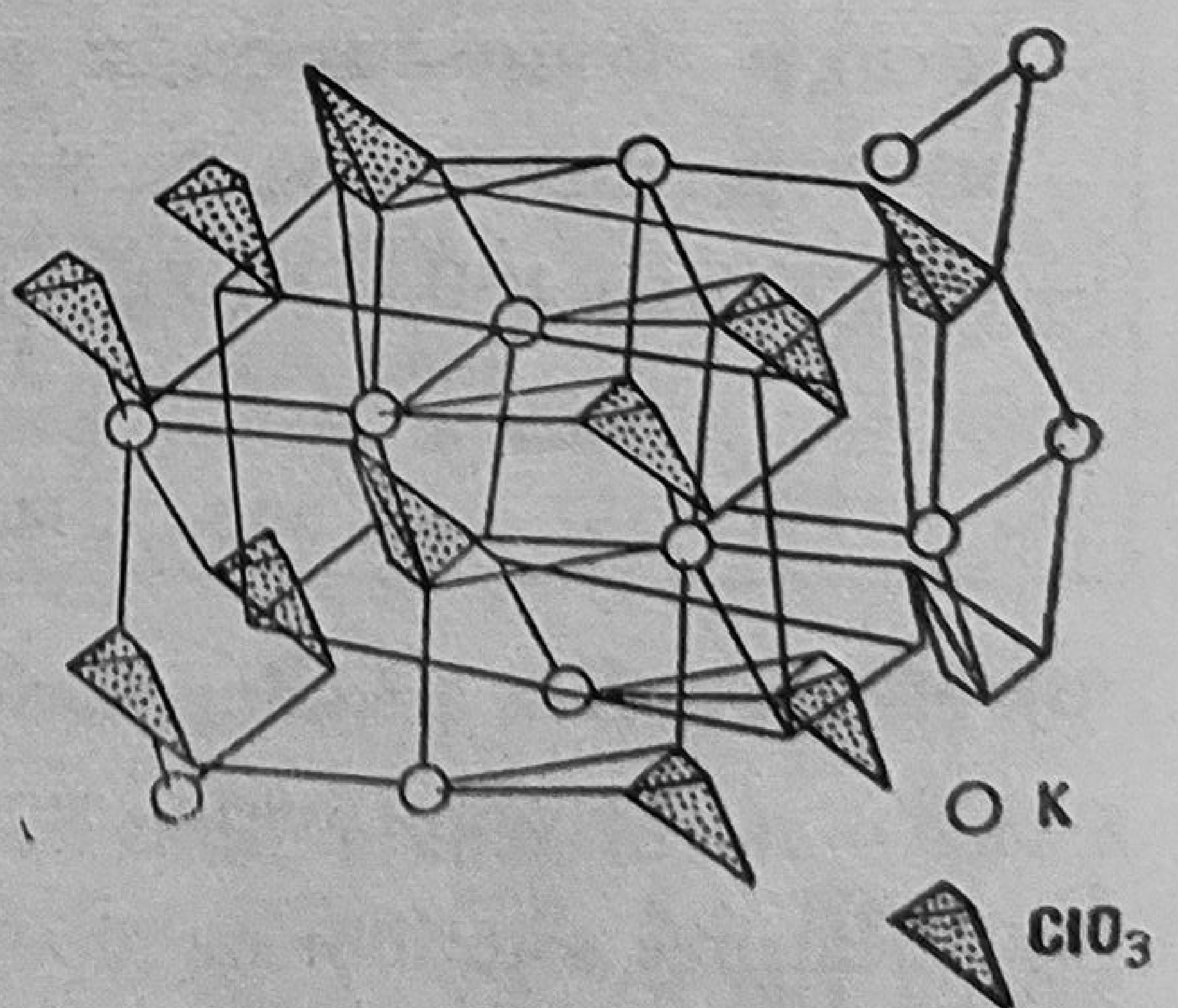


Fig. 10.22 Structura monoclină a $KClO_3$.

Tabela 10–29

Clorați metalici

Compusul	*Forma cristalină, aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Densitatea, g/cm³*
$LiClO_3$	Rombică	Albă, solubilă în apă, *p.t.* = 124 °C	
$NaClO_3$	Cubică Trigonală	Incolor, solubil în apă și alcool, se descompune la cald, *p.t.* = 248 °C	2,49
$KClO_3$	Monoclină	Incolor, solubil în apă și baze, *p.t.* = = 368,4 °C	2,32
$RbClO_3$	Triclină	Solubil în apă	3,19
$CsClO_3$		Solubil în apă și alcool	3,57
$Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Cristale	Albă, delicvescent, solubil în apă și alcool, se descompune la 120 °C, *p.t.*, = 35 °C	1,80
$Ca(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$	Monoclină	Alb-gălbuie, delicvescent, solubil în apă și alcool	2,7
$Sr(ClO_3)_2$	Rombică	Incolor, albă, solubil în apă, insolubil în alcool, se descompune la 120 °C	3,15
$Ba(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$	Monoclină	Incolor, solubil în apă, greu solubil în alcool, anhidru la 414 °C	3,18
$Al(ClO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Romboedrică	Incolor, delicvescent, solubil în apă, HCl, se descompune la cald	
$TlClO_3$		Solubil în apă, mai ales la cald	5,04
$Pb(ClO_3)_2$	Monoclină	Alb, solubil în apă și alcool	3,89
$AgClO_3$	Tetragonală	Albă, delicvescent, solubil în apă, alcool, se descompune la 486 °C	2,8
$Hg_2(ClO_3)_2$	Rombică	Albă, solubil în apă rece, se descompune în apă caldă și la 250 °C	6,4
$Co(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Cubică	Roșie, delicvescent, solubil în apă, alcool	1,92
$Ni(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$		Roșie-închisă, greu solubil în apă, se descompune la 80 °C	2,07
$Cu(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Cubică	Verde, delicvescent, solubil în apă, alcool	
$Zn(ClO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Cubică	Galbenă-incolor, delicvescent, solubil în apă	2,15
$Cd(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$	Prisme	Incolor, delicvescent, solubil în apă	2,28
$Hg(ClO_3)_2$	Acicular	Solubil în apă, se descompune la cald	4,99

Spre deosebire de hipocloriți, clorații sînt oxidanți chiar în soluție apoasă alcalină. Ei oxidează iodul la acid iodic, H_2S la H_2SO_4, bromurile și iodurile la bromați și iodați, Mn(II) la MnO_2, HCl la Cl_2, etc. de exemplu:

$$KClO_3 + 6KI + 6HCl = 3I_2 + 7KCl + 3H_2O \tag{10–159}$$

$$KClO_3 + 6HCl = 3Cl_2 + KCl + 3H_2O \tag{10–160}$$

Clorații au proprietăți oxidante energice, chiar în stare topită. Aruncînd în topitură de $NaClO_3$ sau $KClO_3$ substanțe combustibile ele ard violent:

$$2KClO_3 + 3C = 2KCl + 3CO_2 \tag{10–161}$$

$$2KClO_3 + 3S = 2KCl + 3SO_2 \tag{10–162}$$

$$KClO_3 + 2Al = KCl + Al_2O_3 \tag{10–163}$$

Acțiunea lor se datorește căldurii puse în libertate la reducerea cloratului în clorură și căldurii de oxidare a reducătorului. Amestecuri de $KClO_3$ cu astfel de substanțe, explodează puternic la lovire și prin frecare. Pe baza acestor reacții se utilizează $KClO_3$ în pirotehnie.

În general, clorații sînt termolabili, prin încălzire descompunîndu-se conform reacțiilor:

$$4MClO_3 = 3MClO_4 + MCl; \quad M = Li, Na, K, \ldots \qquad (10-164)$$

$$MClO_4 = MCl + 2O_2 \qquad (10-165)$$

Catalizatorii (MnO_2, Fe_2O_3, CuO, ...) scad temperatura de descompunere.

Clorații metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase se topesc la încălzire. În soluții apoase, reducerea ionului ClO_3^- nu are loc decît în mediu acid:

$$ClO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons ClO_2 + H_2O \qquad (10-166)$$

Clorații se întrebuințează la fabricarea chibriturilor, în pirotehnie, industria coloranților, medicină ca antiseptic, etc.

10.5.2. PERCLORAȚII

Acidul percloric $HClO_4$, acidul cel mai puternic disociat care se cunoaște, formează săruri, *perclorați* de tipul:

- M^IClO_4; M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag;
- $M^{II}(ClO_4)_2$; M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Fe, Co, Ni, UO_2^{2+};
- $M^{III}(ClO_4)_3$; M^{III} = Ga, In, ...

10.5.2.1. METODE DE PREPARARE

a) Acțiunea acidului percloric asupra metalelor, oxizilor, hidroxizilor, carbonaților, clorurilor sau azotaților, de exemplu:

$$M_2CO_3 + 2HClO_4 = 2MClO_4 + CO_2 + H_2O; \quad M = Li, Na, K, \ldots \qquad (10-167)$$

b) Disproporționarea cloraților prin încălzire la 370°—400°C:

$$4MClO_3 \xrightarrow{370°-400°C} 3MClO_4 + MCl \qquad (10-168)$$

c) Oxidarea electrolitică a soluțiilor apoase de clorați cu anod de platină.

10.5.2.2. PROPRIETĂȚI

Perclorații sînt substanțe bine cristalizate în sistemele:

- **cubic (tip NaCl)**: $NaClO_4$, $KClO_4$, $RbClO_4$, $CsClO_4$, $TlClO_4$, $AgClO_4$;
- **rombic**: $NaClO_4$, $KClO_4$, $RbClO_4$, $CsClO_4$, $TlClO_4$, $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$;
- **hexagonal**: $LiClO_4 \cdot 3H_2O$, $Ba(ClO_4)_2$, $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$;

După cum se vede, perclorații de Na, K, Rb, Cs și Tl sînt dimorfi (cubici și monoclini). Formează *hidrați* și anume: perclorații de Li, Ba și Pb trihi-

Biblioteca de Chimie

draţi, cei de Mg, Ga, Fe(II), Co(II), Ni(II) şi UO_2^{2+} hexahidraţi, pentru indiu fiind cunoscut un octahidrat.

Ionul perclorat fiind incolor, majoritatea sînt substanţe albe-incolore. Compuşii de Fe(II) şi Ni(II) sînt coloraţi în verde, cel de Co(II) în roşu iar percloratul de uranil în galben (tabela 10—30). Percloraţii de Li, Na, Ga, In şi UO_2^{2+} sînt delicvescenţi. Cu excepţia percloraţilor de K, Rb şi Cs, toţi percloraţii sînt uşor solubili în apă, $NaClO_4$ fiind cel mai solubil.

Tabela 10—30

Percloraţi metalici

Compusul	*Sistemul cristalin, aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Densitatea, g/cm³*
$LiClO_4 \cdot 3H_2O$	Hexagonal	Incolor, solubil în apă, alcool	1,84
$NaClO_4$	Rombic; cubic	Incolor, solubil în apă, alcool, delicvescent, se descompune la 482 °C	
$KClO_4$	Rombic; cubic	Incolor, greu solubil în apă, alcool	2,52
$RbClO_4$	Rombic; cubic	Incolor, fuzibil, greu solubil în apă şi alcool, se descompune la cald	2,9
$CsClO_4$	Rombic; cubic	Incolor, greu solubil în apă, alcool	3,32
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Rombic	Solubil în apă, se descompune la 147 °C	1,97
$Ca(ClO_4)_2$	Cristale	Incolor, solubil în apă, insolubil în eter	
$Sr(ClO_4)_2$	Cristale	Incolor, solubil în apă, insolubil în eter	
$Ba(ClO_4)_2$	Hexagonal	Incolor, *p.t.* = 505 °C	2,74
$Ga(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$	Cristale	Albă, delicvescent, solubil în apă, se descompune la 175 °C	
$In(ClO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Cristale	Incolor, delicvescent, solubil în apă, alcool, se descompune la 200 °C	
$TlClO_4$	Rombic; cubic	Incolor, solubil în apă, greu solubil în alcool, se descompune la 50 °C	4,89
$Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$	Rombic	Solubil în apă, alcool, se descompune la 100 °C	2,6
$Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$		Verde, solubil în apă, alcool, $HClO_4$, se descompune 100 °C	
$Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Hexagonal	Roşie, solubil în apă, alcool	3,32
$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Hexagonal	Verde, solubil în apă şi alcool	
$UO_2(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Cristale	Galbenă, delicvescent, se descompune la 110 °C	

La încălzire se topesc, apoi se descompun cu degajare de oxigen, lăsînd un reziduu de clorură, reacţia fiind catalizată de MnO_2:

$$MClO_4 = MCl + 2O_2; \quad M = Li, Na, K, \ldots \tag{10—169}$$

La temperaturi înalte, sau sub acţiunea unor lovituri puternice în amestec cu substanţe organice, explodează puternic.

Ionul percloric poate funcţiona ca ligand în cadrul unor combinaţii complexe, cum este $Na[Fe(ClO_4)_4] \cdot 6H_2O$.

Percloraţii se utilizează la fabricarea explozibililor, în procesele de polarizare electrolitică şi altele.

10.5.3. BROMAŢII

Acidul bromic $HBrO_3$, un acid tare cu ionizare puternică, stabil în soluţie apoasă pînă la concentraţia de 13%, fiind un monoacid, formează săruri denumite *bromaţi* de tipul:

- M^IBrO_3; M^I = Na, K, Rb, Tl, Ag, Hg;
- $M^{II}(BrO_3)_2$; M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Co, Ni, Zn, Cd, Hg;
- $M^{III}(BrO_3)_3$; M^{III} = Al, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy,...

10.5.3.1. METODE DE PREPARARE

a) Neutralizarea acidului bromic cu hidroxizi:

$$HBrO_3 + MOH = MBrO_3 + H_2O;\ M = Na, K, \ldots \qquad (10-170)$$

b) Tratarea soluţiilor concentrate de hidroxizi alcalini cu brom la cald:

$$6MOH + 3Br_2 = 5MBr + MBrO_3 + 3H_2O;\ M = Na, K, \ldots \qquad (10-171)$$

c) Oxidarea soluţiilor de bromuri alcaline cu un curent de clor în mediu bazic:

$$MBr + 3Cl_2 + 6MOH = MBrO_3 + 6MCl + 3H_2O;\ M = Na, K, \ldots \qquad (10-172)$$

d) Bromaţii greu solubili se obţin prin reacţii de dublu schimb, de exemplu:

$$AgNO_3 + KBrO_3 = AgBrO_3 + KNO_3 \qquad (10-173)$$

10.5.3.2. PROPRIETĂŢI

Ionul bromat, avînd structura de piramidă triunghiulară cu ionul de brom în vîrf, formează bromaţi cristalizaţi în sistemele:

- monoclin: $Ca(BrO_3)_2 \cdot H_2O$, $Sr(BrO_3)_2 \cdot H_2O$, $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$, $Pb(BrO_3)_2 \cdot H_2O$, $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$;
- cubic: $NaBrO_3$, $Mg(BrO_3)_2$, $Co(BrO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, $Cu(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$;
- hexagonal: $M^{III}(BrO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$; M^{III} = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy

De asemenea $KBrO_3$ cristalizează în sistemele trigonal (fig. 10—23), $AgBrO_3$ în cel tetragonal, iar $Cd(BrO_3)_2 \cdot H_2O$ rombic (tabela 10—31).

Cu excepţia $LiBrO_3$, bromaţii metalelor alcaline sînt substanţe anhidre, cei ai metalelor alcalino-pămîntoase şi de plumb monohidrataţi, bromaţii elementelor din seria magneziană (Mg, Ni, Co, Cu, Zn) hexahidrataţi iar cei din subgrupa scandiului şi ai lantanidelor cristalizează cu nouă molecule de apă.

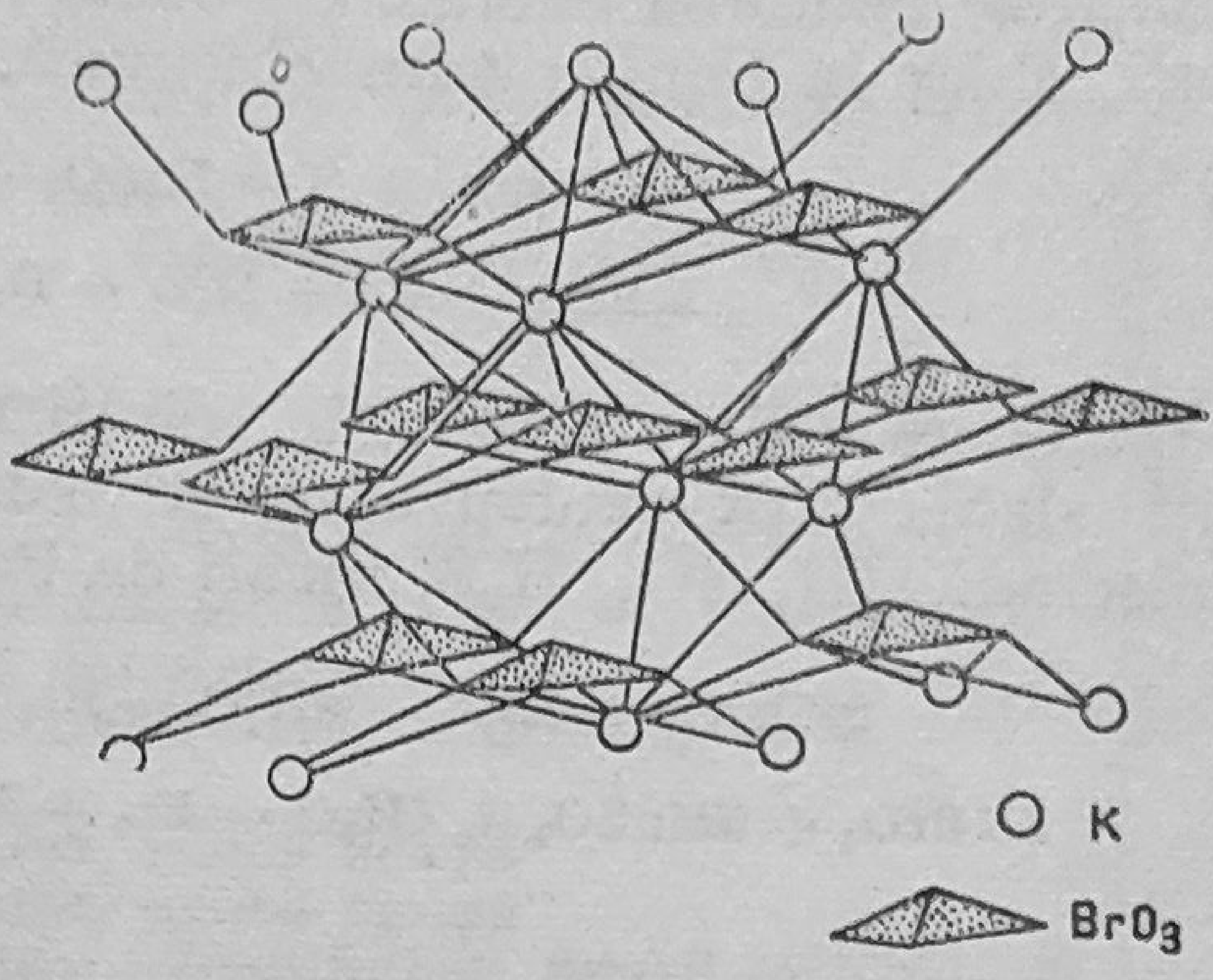


Fig. 10.23 Structura trigonală a $KBrO_3$.

Bromatul de stronţiu, $Sr(BrO_3)_2 \cdot H_2O$ este higroscopic, iar bromatul de mercur (I), $Hg_2(BrO_3)_2$ se descompune sub acţiunea apei.

Prin încălzire între 300°—430°C, bromaţii se descompun cu degajare de oxigen, reacţia fiind accelerată de prezenţa unor reducători organici sau de lumina ultravioletă.

Tabela 10—31

Bromaţi metalici

Compusul	*Forma cristalină, aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Densitatea, g/cm³*
$NaBrO_3$	Cubică	Incolor, solubil în apă, alcool, *p.t.* = 381°C	3,39
$KBrO_3$	Trigonală	Incolor, puţin solubil în apă, greu solubil în alcool, *p.t.* = 434°	3,27
$Mg(BrO_3)_2$	Cubică	Incolor, solubil în apă	2,29
$Ca(BrO_3)_2 \cdot H_2O$	Monoclină	Solubil în apă	3,32
$Sr(BrO_3)_2 \cdot H_2O$	Monoclină	Incolor, galben, higroscopic, solubil în apă	3,77
$Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$	Monoclină	Incolor, greu solubil în apă, alcool, se descompune la 260°C	3,99
$Al(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Cristale	Albă, higroscopică, solubil în apă, greu solubil în alcool, se descompune la 100°C	
$TlBrO_3$	Cristale	Incolor, puţin solubil în apă	
$Pb(BrO_3)_2 \cdot H_2O$	Monoclină	Incolor, greu solubil în apă, se descompune la 180°C	5,83
$Y(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Hexagonală	Solubil în apă, insolubil în alcool	
$La(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Hexagonală	Solubil în apă, insolubil în alcool *p.t.* = = 37,5°C	
$AgBrO_3$	Tetragonală	Incolor, greu solubil în apă, solubil în NH_4OH, se descompune la cald	5,2
$Hg_2(BrO_3)_2$	Cristale	Se descompune în apă şi la cald	
$Co(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Cubică	Roşie, solubil în apă şi NH_4OH	
$Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Monoclină	Solubil în apă, se descompune la cald	2,57
$Cu(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Cubică	Albastră-verde, solubil în apă, NH_4OH, se descompune la 180°C	2,58
$Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Cubică	Albă, solubil în apă, *p.t.* = 100°C	2,56
$Cd(BrO_3)_2$	Rombică	Albă, solubilă în apă, insolubil în alcool, se descompune la cald	
$Hg(BrO_3)_2 \cdot 2H_2O$	Cristale	Greu solubil în apă, solubil în HNO_3, HCl, $Hg(NO_3)_2$, se descompune la 120°C	3,75

Bromații se combină energic cu unele nemetale, metale și compuși suboxigenați, chiar la temperatura obișnuită, de exemplu:

$$2KBrO_3 + S = K_2SO_4 + Br_2 + SO_2 \qquad (10-174)$$

$$KBrO_3 + Te + H_2O = H_2TeO_4 + KBr \qquad (10-175)$$

Din punct de vedere chimic, în soluții neutre sau alcaline, bromații sînt oxidanți slabi, fapt pentru care, se reduc sub acțiunea hidrogenului în stare născîndă, HI, SO_2, H_2S, săruri de Fe(II), etc., de exemplu:

$$2KBrO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = Br_2 + 4H_2SO_4 + K_2SO_4 \qquad (10-176)$$

$$2KBrO_3 + 5MnSO_4 + 4H_2O = Br_2 + 5MnO_2 + K_2SO_4 + 4H_2SO_4 \qquad (10-177)$$

10.5.4. IODAȚII

Acidul iodic HIO_3, un monoacid cu proprietăți amfotere, mai stabil decît homologii superiori, putînd fi separat în stare cristalină formează săruri stabile, *iodații* de forma:

- $M^{I}IO_3$; M^{I} = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Hg;
- $M^{II}(IO_3)_2$; M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, UO_2^{2+};
- $M^{III}(IO_3)_3$; M^{III} = In, La, Ce, . . .

10.5.4.1. METODE DE PREPARARE

a) Tratarea soluțiilor calde de hidroxizi alcalini cu iod elementar:

$$6MOH + 3I_2 = MIO_3 + 5MI + 3H_2O; \quad M = Li, Na, K, \ldots \qquad (10-178)$$

$$6M(OH)_2 + 6I_2 = M(IO_3)_2 + 5MI_2 + 6H_2O; \quad M = Mg, Ca, Sr, Ba, \ldots \qquad (10-179)$$

b) Oxidarea electrolitică a iodurilor alcaline.

10.5.4.2. PROPRIETĂȚI

Iodații se prezintă sub formă de substanțe cristalizate în sistemele:

- monoclin: KIO_3, $RbIO_3$, $CsIO_3$, $Mg(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ba(IO_3)_2$, $Cu(IO_3)_2$
- rombic: $NaIO_3$, $Ca(IO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $AgIO_3$, $UO_2(IO_3)_2$;
- triclin: $Ca(IO_3)_2$, $Sr(IO_3)_2$, $Cu(IO_3)_2 \cdot H_2O$;
- cubic: $Co(IO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Iodații metalelor alcaline, sînt pseudoizomorfi. Ionul iodat fiind incolor, face ca majoritatea iodaților să fie albi-incolori, cu excepția celor de Hg(I), Ni(II), Cu(II) anhidru și UO_2^{2+} galbeni, hexahidratul de Co(II) roșu și monohidratul de Cu(II) albastru (tabela 10–32).

Tabela 10–32

Iodați metalici

Compusul	*Forma cristalină, aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Densitatea, g/cm³*
$LiIO_3$	Hexagonală	Albă, solubil în apă	
$NaIO_3$	Rombică	Albă, solubil în apă, insolubilă în alcool	4,27
KIO_3	Monoclină; cubică	Incolor, solubil în apă, KI, insolubil alcool, se descompune la >100 °C	3,89
$RbIO_3$	Monoclină; cubică	Solubil în apă, se descompune la cald	4,33
$CsIO_3$	Monoclină	Albă, solubil în apă	4,85
$Mg(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Monoclină	Albă, solubil în apă	3,3
$Ca(IO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Rombică	Greu solubil în apă, solubil în HNO_3, se descompune la cald	4,51
$Sr(IO_3)_2$	Triclină	Greu solubil în apă	5,04
$Ba(IO_3)_2 \cdot H_2O$	Monoclină	Incolor, greu solubil în apă, alcool	5,23
$In(IO_3)_3$	Cristale	Albă, greu solubil în apă, solubil în HNO_3, H_2SO_4 diluat	
$Pb(IO_3)_2$		Albă, foarte greu solubil în apă, se descompune la 300 °C	
$La(IO_3)_3$		Incolor, greu solubil în apă	
$AgIO_3$	Rombică	Incolor, greu solubil în apă, solubil în KI, NH_4OH, HNO_3, se descompune <200 °C	5,5
$Hg_2(IO_3)_2$		Galbenă, insolubil în apă, solubil în HCl, se descompune la cald	
$Co(IO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Cubică	Roșie, solubil în apă	3,68
$Ni(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Hexagonală	Galbenă, greu solubil în apă	
$Cu(IO_3)_2 \cdot H_2O$	Triclină	Albastră, greu solubil în apă	4,8
$Zn(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$		Albă, solubil în HNO_3, NH_4OH	
$Cd(IO_3)_2$	Cristale	Albă, greu solubil în apă, solubil în NH_4OH, HNO_3	6,43
$Hg(IO_3)_2$	Pulbere	Albă, solubil în HCl, NaCl, NH_4OH	
$UO_2(IO_3)_2$	Rombică	Galbenă, insolubil în HNO_3, se descompune la 250 °C	5,2

Spre deosebire de iodații metalelor alcaline, de Sr, In, La, Ce, Pb, Ag, Cd, Hg, anhidrii, iodații celorlalte elemente pot forma hidrați de exemplu: *monohidrați* (Ba, Cu), *dihidrați* (Zn, UO_2^{2+}), *tetrahidrați* (Mg, Ni) și *hexahidrați* (Ca, Co).

În general iodații sînt mai puțin solubili decît clorații, cea mai bună solubilitate în apă avînd iodații metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. În rest mai ales cei ai metalelor tranziționale au solubilitate foarte mică în apă.

Mai stabili decît clorații și bromații, iodații se descompun termic în ioduri și oxigen:

$$MIO_3 = MI + 3/2O_2; \quad M = Li, Na, K, \ldots \tag{10–180}$$

În amestec cu substanțele organice, explodează prin lovire sau încălzire. În soluții apoase, iodații sînt reduși de acidul sulfuros, de hidrogenul sulfurat și de iodura de potasiu cu separare de iod elementar, de exemplu:

$$2HIO_3 + 5H_2S = I_2 + 5S + 6H_2O \tag{10–181}$$

$$KIO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O \tag{10–182}$$

În soluţii neutre, iodaţii pot oxida hidrogenul arseniat la arsenat, reacţia fiind catalizată de urme de iod sau argint:

$$2H_3As + 3KIO_3 = 2KH_2AsO_4 + KI + I_2 + H_2O \qquad (10-183)$$

Iodaţii pot fi oxidaţi şi transformaţi în periodaţi sub acţiunea peroxidisulfaţilor:

$$S_2O_8^{2-} + IO_3^- + H_2O = IO_4^- + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (10-184)$$

Pe baza acestor proprietăţi, iodaţii se utilizează ca oxidanţi în chimia organică şi în medicină.

10.6. SĂRURILE UNOR OXIACIZI AI ELEMENTELOR TRANZIŢIONALE

10.6.1. CROMAŢII

Acidul cromic H_2CrO_4, stabil în mediu neutru, generează *cromaţi* de tipul:

— $M^I_2CrO_4$; M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl, Ag, Hg;
— $M^{II}CrO_4$; M^{II} = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sn, Pb, V, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, UO_2^{2+};
— $M^{III}_2(CrO_4)_3$; M^{III} = La, Ce, Pr, Nd, Dy, Sm, Gd, Tb, Er, Yb,;
— $M^{IV}(CrO_4)_2$; M^{IV} = Sn, Th, ...

10.6.1.1. METODE DE PREPARARE

a) Oxidarea compuşilor de Cr(III) în soluţii alcaline cu Cl_2, Br_2, I_2, H_2O_2, PbO_2, $KMnO_4$, etc., de exemplu:

$$2K[Cr(OH)_4] + 3Cl_2 + 8KOH = 2K_2CrO_4 + 6KCl + 8H_2O \qquad (10-185)$$

$$2K[Cr(OH)_4] + 3H_2O_2 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + 8H_2O \qquad (10-186)$$

b) Topirea anhidridei cromice cu oxizi, hidroxizi, carbonaţi, de exemplu:

$$CrO_3 + Li_2O = Li_2CrO_4 \qquad (10-187)$$

$$CrO_3 + 2MOH = M_2CrO_4 + H_2O;\ M = Na,\ K,\ Rb,\ Cs, \qquad (10-188)$$

c) Prin reacţii de precipitare:

$$K_2CrO_4 + M^{2+} = MCrO_4 + 2K^+;\ M^{2+} = Ba^{2+},\ Pb^{2+}, \ldots \qquad (10-189)$$

10.6.1.2. PROPRIETĂŢI

După structură majoritatea cromaţilor aparţin uneia din următoarele două sisteme cristaline:

— **rombic**: $Li_2CrO_4 \cdot 2\,H_2O$, Na_2CrO_4, K_2CrO_4, Rb_2CrO_4, Cs_2CrO_4, $MgCrO_4 \cdot 7\,H_2O$, $BaCrO_4$, $VCrO_4$, $CoCrO_4$, $NiCrO_4$, $CuCrO_4$, $ZnCrO_4$, $CdCrO_4$, $HgCrO_4$;
— **monoclin**: $Na_2CrO_4 \cdot 10\,H_2O$, $CaCrO_4 \cdot 2\,H_2O$, $SrCrO_4$, $PbCrO_4$, Hg_2CrO_4;

fiind izomorfi cu sulfaţii, seleniaţii, molibdaţii, wolframaţii, etc.

După aspect, sînt substanțe colorate în galben, cu excepția compușilor de litiu (galben-portocaliu), cupru, argint și mercur (roșii), staniu (galben-brun) și de cobalt (cenușiu-negru) (tabela 10—33).

Tabela 10—33

Cromați metalici

Compusul	*Forma cristalină, aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Densitatea,* g/cm^3
$Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O$	Rombică	Galbenă-portocalie, solubil în apă	
Na_2CrO_4	Rombică	Galbenă, solubil în apă, greu solubil în alcool	2,7
$Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$	Monoclină	Galbenă, delicvescent, solubil în apă, insolubil în alcool	1,48
K_2CrO_4	Rombică	Galbenă, solubil în apă, insolubil în alcool	2,73
Rb_2CrO_4	Rombică	Galbenă, solubil în apă	3,51
Cs_2CrO_4	Rombică	Galbenă, solubil în apă	4,23
$MgCrO_4 \cdot 7H_2O$	Rombică	Galbenă, solubil în apă	1,69
$CaCrO_4 \cdot 2H_2O$	Monoclină	Galbenă, solubil în apă, alcool, acizi	
$SrCrO_4$	Monoclină	Galbenă, greu solubil în apă, solubil HCl, săruri de amoniu	3,89
$BaCrO_4$	Rombică	Galbenă, foarte greu solubil în apă, solubil în acizi	4,49
Tl_2CrO_4		Galbenă, foarte greu solubil în apă, acizi, baze	
$Sn(CrO_4)_2$	Pulbere	Galbenă-brun, solubil în apă, se descompune la cald	
$PbCrO_4$	Monoclină	Galbenă, foarte greu solubil apă, acizi, baze	6,3
Ag_2CrO_4	Monoclină	Roșie, greu solubil în apă, solubil acizi, KCN, NH_4OH	5,6
Hg_2CrO_4	Acicular	Roșie, greu solubil în apă	
$CoCrO_4$	Cristale	Cenușiu-neagră, insolubil în apă	
$CuCrO_4$	Rombică	Galbenă-brună, insolubil în apă	
$ZnCrO_4$	Rombică	Galbenă, insolubil în apă	
$HgCrO_4$	Rombică	Roșie, greu solubil în apă, se descompune la cald, solubil în NH_4Cl	

Cromații metalelor alcaline și cei de beriliu, magneziu, sînt solubili în apă, în opoziție cu cromații metalelor alcalino-pămîntoase, de taliu, plumb și a unor metale tranziționale, greu solubile în apă. Se cunosc hidrați cu 2—10 molecule de apă, în mod special, reținînd atenția cromații unor lantanide (La, Ce, Sm, Nd, Gd, Tb, ...) ce cristalizează cu 8 molecule de apă, iar cei de Dy și Pr cu 10 molecule de apă. Cromatul de sodiu $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$ este delicvescent.

Compușii greu solubili în apă, se dizolvă în acizi minerali. Substanțe toxice, cromații au caracter oxidant, fiind stabili în mediu neutru sau alcalin, trecînd în dicromați în mediu acid.

Hidrogenul sulfurat, dioxidul de sulf, ionii de fier (II), îi reduc în prezența hidracizilor la ioni de crom (III). Prin încălzire puternică, se descompun cu formare de Cr_2O_3.

Cromaţii pot forma săruri duble, cum sînt: $KLiCrO_4$, $Rb_2Ni(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Cs_2Co(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Cs_2Ni(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Fiind oxidanţi puternici, se utilizează în diferite reacţii chimice, iar cromaţii de bariu, plumb şi alţii constituie excelenţi pigmenţi galbeni cu aplicaţii în pictură şi vopsitorie.

10.6.2. DICROMAŢII

Cei mai importanţi dicromaţi pot fi clasificaţi în umătoarele grupe:

— $M^I_2Cr_2O_7$; M^I = Li, Na, K, Rb, Tl, Ag, . . . ;

— $M^{II}Cr_2O_7$; M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, . . . ;

— $M^{III}_2(Cr_2O_7)_3$; M^{III} = Cr, Fe, . . .

10.6.2.1. METODE DE PREPARARE

a) Acidularea soluţiilor de cromaţi cu acid sulfuric:

$$2M_2CrO_4 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons M_2Cr_2O_7 + 2MHSO_4 + H_2O;\quad M = Na,\ K,\ \ldots \qquad (10-190)$$

b) Tratarea soluţiilor apoase ale CrO_3 cu oxizi, hidroxizi sau carbonaţi alcalini, de exemplu:

$$2CrO_3 + 2KOH = K_2Cr_2O_7 + H_2O \qquad (10-191)$$

c) Prin reacţii de dublu schimb, urmate de precipitare:

$$K_2Cr_2O_7 + 2AgNO_3 = Ag_2Cr_2O_7 + 2KNO_3 \qquad (10-192)$$

10.6.2.2. PROPRIETĂŢI

Structura ionului dicromic $Cr_2O_7^{2-}$ constă din doi tetraedrii CrO_4 uniţi printr-un atom comun de oxigen (fig. 10—24).

Dicromaţii de Na, K, Rb şi Ba cristalizează în sistemul monoclin iar cei de K, Rb, Cs şi Ag în sistemul triclin, compuşii de K şi Rb fiind dimorfi (tabela 10—34). Ei sînt substanţe colorate de la roşu (Na, K, Tl, Pb, Mn, Ag, Hg), la portocaliu (Mg, Ca), roşu-brun (Sr, Fe) galben-portocaliu (Zn), brun (Ba), brun-portocaliu (Cd), brun-negru (Li, Cu), compuşii de Li, Na şi Cu fiind delicvescenţi iar cel de Zn higroscopic.

În general, discromaţii sînt substanţe solubile în apă, cu excepţia celor de Ba, Tl(I) şi Ag, foarte greu solubili. Compuşii de Pb şi Zn se descompun în apă, ultimul la cald. Soluţiile apoase, de culoare portocalie, toxice, reacţionează acid şi au caracter oxidant faţă de H_2S, H_2SO_3, $FeSO_4$, etc. în mediu acid, de exemplu:

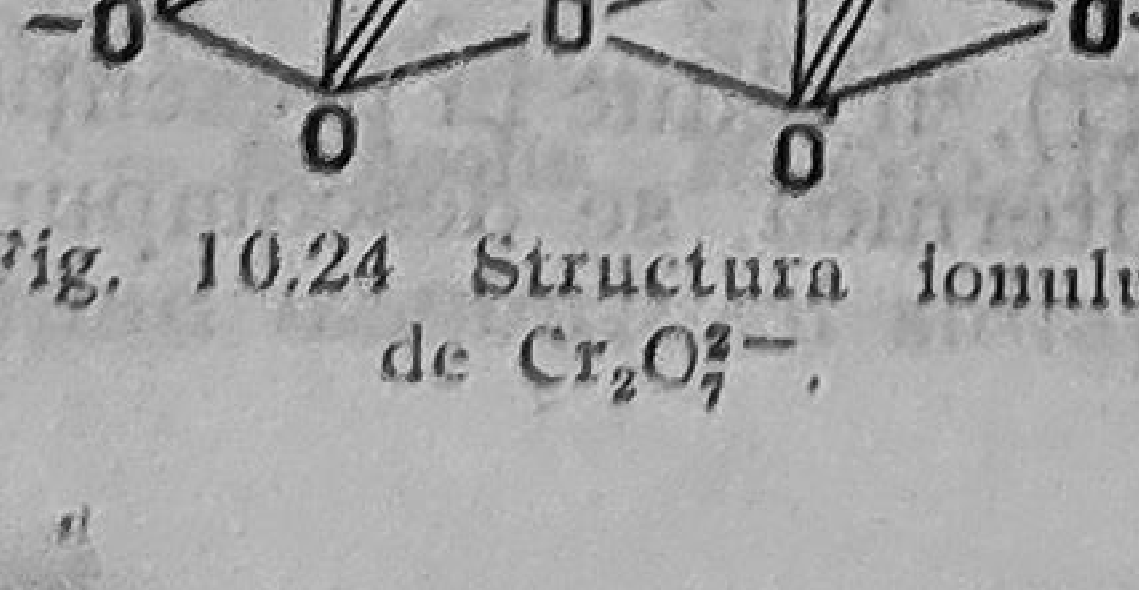


Fig. 10.24 Structura ionului de $Cr_2O_7^{2-}$.

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 =$$
$$= Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3S + 7H_2O \qquad (10-193)$$

Tabela 10–34

Exemple de dicromați

Compusul	*Forma cristalină, aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*
$Li_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$		Brun-neagră, delicvescent, solubil în apă
$Na_2Cr_2O_7$	Monoclină	Roșie, solubil în apă, insolubil în alcool, se descompune la 400 °C, $D = 2{,}52$
$K_2Cr_2O_7$	Monoclină Triclină	Roșie, solubil în apă, insolubil în alcool, $D = 2{,}69$
$Rb_2Cr_2O_7$	Monoclină Triclină	Roșie, solubil în apă, $D = 3{,}02$
$Tl_2Cr_2O_7$	Cristale	Roșie, insolubil în apă, se descompune în acizi
$Ag_2Cr_2O_7$	Triclină	Roșie, greu solubil în apă, solubil în NH_4OH
$BaCr_2O_7$	Monoclină	Roșie, greu solubil în apă, solubil în H_2SO_4
$PbCr_2O_7$	Cristale	Roșie, se descompune în apă, solubil în acizi și baze
$CuCr_2O_7 \cdot 2H_2O$	Cristale	Neagră, delicvescent, solubil în apă, acizi
$ZnCr_2O_7 \cdot 3H_2O$	Pulbere	Galben-portocalie, higroscopic, solubil în apă, se descompune în apă caldă
$Fe_2(Cr_2O_7)_3$	Granule	Roșie-brună, solubil în apă și acizi

iar în mediu alcalin trec în cromați de culoare galbenă:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + H_2O \qquad (10-194)$$

Dicromații se utilizează în tăbăcărie, la fabricarea chibriturilor, în pile electrice, ca oxidanți în reacții chimice, etc.

10.6.3. MOLIBDAȚII

Acidul molibdenic H_2MoO_4 în condiții de $pH > 6{,}5$ care nu determină procese de condensare, formează săruri simple, *molibdați* de tipul:

- $M^I_2MoO_4$; $M^I = Li, Na, K, Tl, Ag, Hg, \ldots$;
- $M^{II}MoO_4$; $M^{II} = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Fe, Pb, \ldots$;
- $M^{III}_2(MoO_4)_3$; $M^{III} = Bi, Y, La, Ce, Sm, Fe, \ldots$

Molibdații se obțin mai ales prin dizolvarea trioxidului de molibden MoO_3 în soluțiile hidroxizilor sau carbonaților alcalini:

$$MoO_3 + 2MOH = M_2MoO_4 + H_2O \qquad (10-195)$$

$$MoO_3 + 2M_2CO_3 + H_2O = M_2MoO_4 + 2MHCO_3;\ M = Li, Na, K, \ldots \qquad (10-196)$$

sau prin reacții de dublu schimb:

$$Na_2MoO_4 + MCl_2 = MMoO_4 + 2NaCl;\ M = Ca, Ba, Pb, \ldots \qquad (10-197)$$

Prin acidulare cu acizi minerali, soluțiile molibdaților simpli se condensează trecînd în *izopolimolibdați* (v. cap. 11.18). Molibdații elementelor divalente

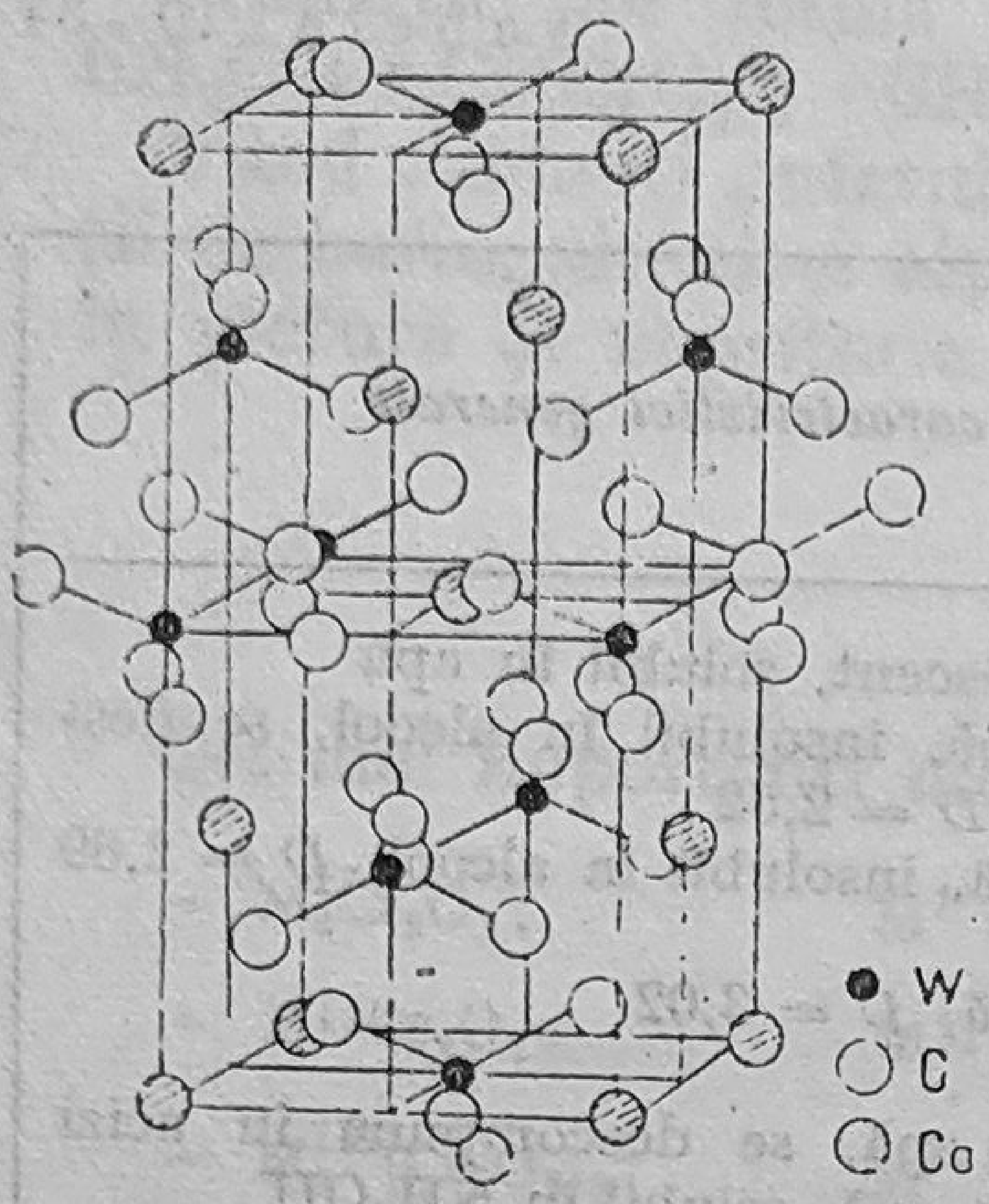


Fig. 10.25 Structura tetragonală de tip scheelită a $CaWO_4$.

(Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb) cristalizează în sistemul tetragonal în rețele de tip Scheelită (fig. 10—25). Astfel de rețele prezintă și molibdații unor lantanide: $Ln_2(MoO_4)_3$; Ln = Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Pm, Gd precum și sărurile duble de tipul: $M^IM^{III}(MoO_4)_2$; M^I = Li, Na, K; M^{III} = Ln, Bi, Y și de tipul $Ln_2M^{IV}MoO_8$; M^{IV} = Ge, Ti; Ln = Y, La, Gd, Dy.

$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ cristalizează în rețea romboedrică, iar $MgMoO_4$ în rețea rombică sau triclină. Molibdații metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase sînt albi-incolori iar ai lantanidelor galbeni, cu excepția celui de samariu verde (tabela 10—35).

Spre deosebire de molibdații metalelor alcaline, ușor solubili în apă, ceilalți sînt greu solubili și se descompun sub acțiunea căldurii, acizilor minerali sau a hidroxizilor alcalini. Se cunosc *hidrați* cu 2—10 molecule de apă:

$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	$MgMoO_4 \cdot 2H_2O$	$BaMoO_4 \cdot 3H_2O$
$BeMoO_4 \cdot 2H_2O$	$MgMoO_4 \cdot 5H_2O$	$K_2MoO_4 \cdot 5H_2O$
$CaMoO_4 \cdot 2H_2O$	$MgMoO_4 \cdot 7H_2O$	$Na_2MoO_4 \cdot 10H_2O$

molibdatul de litiu fiind higroscopic, iar cel de potasiu delicvescent.

Tabela 10—35

Molibdați

Compusul	*Forma cristalină, aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Densitatea,* g/cm³
Li_2MoO_4	Tetragonală	Albă, higroscopic, *p.t* = 705 °C	
Na_2MoO_4	Pulbere	Albă, solubil în apă, *p.t.* = 687 °C	
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	Romboedrică	Albă, solubil în apă, *p.t.* = 687 °C	3,28
$K_2MoO_4 \cdot xH_2O$	Pulbere	Albă, solubil în apă, delicvescent	2,34
$MgMoO_4$	Rombică Triclină	Albă, solubil în apă	
$CaMoO_4$	Tetragonală	Incolor, insolubil în apă, alcool	4,38
$SrMoO_4$	Tetragonală	Albă, foarte greu solubil în apă	4,14
$BaMoO_4$	Tetragonală	Incolor, foarte greu solubil în apă	4,65
$PbMoO_4$	Tetragonală	Albă, greu solubil în apă	
$Bi_2(MoO_4)_3$	Tetragonală	Solubil în acizi	6,07
$Y_2(MoO_4)_3 \cdot 3H_2O$	Tetragonală	Cenușie, gălbuie, *p.t.* = 1347 °C	4,79
$La_2(MoO_4)_3$	Tetragonală	Greu solubil în apă	4,77
$Ce_2(MoO_4)_3$	Tetragonală	Galbenă, *p.t.* = 930 °C	4,83
$CdMoO_4$	Pulbere	Albă, greu solubil în apă, solubil în acizi, KCN, NH_4OH	5,34
Ag_2MoO_4	Cubică	Albă, greu solubil în apă	

10.6.4. WOLFRAMAŢII

Prin dizolvarea trioxidului de wolfram WO_3 în soluţiile hidroxizilor sau carbonaţilor alcalini la $pH > 8$ rezultă *wolframaţi* simpli, stabili conform reacţiilor generale:

$$WO_3 + 2MOH = M_2WO_4 + H_2O \qquad (10-198)$$

$$WO_3 + 2M_2CO_3 + H_2O = M_2WO_4 + 2MHCO_3 \qquad (10-199)$$

M = Li, Na, K, ...

Cei greu solubili se pot obţine şi prin reacţii de dublu schimb:

$$K_2WO_4 + MCl_2 = MWO_4 + 2KCl; \; M = \text{Ca, Ba, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn, ...} \qquad (10-200)$$

Principalii wolframaţi pot fi clasificaţi în următoarele subgrupe:

– $M^{I}_2WO_4$; M^{I} = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Hg, ...;

– $M^{II}WO_4$; M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg, ...;

– $M^{III}_2(WO_4)_3$; M^{III} = Cr, Fe, ...

Soluţiile apoase ale wolframaţilor alcalini, prin acidulare, în urma proceselor de condensare determină formarea izopolicombinaţiilor (v. cap. 11.18). Wolframaţii de Ca, Ba şi Pb cristalizează în reţele tetragonale de tip Scheelită (fig. 10—25) iar cei de Mg, Mn, Fe, Co, Ni şi Zn în reţele monocline (fig. 10—26). Tot în reţele monocline mai cristalizează $K_2WO_4 \cdot 2H_2O$ şi $PbWO_4$ dimorf (monoclin şi tetragonal). Li_2WO_4 este trigonal iar $CuWO_4 \cdot 2H_2O$ cubic (octaedric).

Cu excepţia wolframaţilor alcalini uşor solubili în apă, greu solubili în alcool, ceilalţi sînt greu solubili în apă, Ag_2WO_4 fiind practic insolubil. Wolframatul de potasiu $K_2WO_4 \cdot 2H_2O$ este delicvescent. Wolframaţii metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase şi de plumb sînt alb-incolori, cei de Ag, Cd, Hg(I) şi Hg(II) galbeni, cel de Co verde-albastru iar wolframatul de cupru verde (tabela 10—36).

Se cunosc *cristalohidraţi*, de exemplu:

$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$

$Na_2WO_4 \cdot 10H_2O$

$K_2WO_4 \cdot 2H_2O$

$Cs_2WO_4 \cdot 2H_2O$

$Rb_2WO_4 \cdot 0{,}5H_2O$

$CuWO_4 \cdot 2H_2O$

Wolframaţii metalelor alcaline se reduc la 1100°C în curent de hidrogen iar cei ai metalelor alcalino-pămîntoase cu pulbere de Al:

$$M_2WO_4 + 3H_2 = W + 2MOH + 2H_2O;$$

$$M = \text{Li, Na, K, ...} \qquad (10-201)$$

$$MWO_4 + 2Al = W + MAl_2O_4;$$

$$M = \text{Ca, Sr, Ba, ...} \qquad (10-202)$$

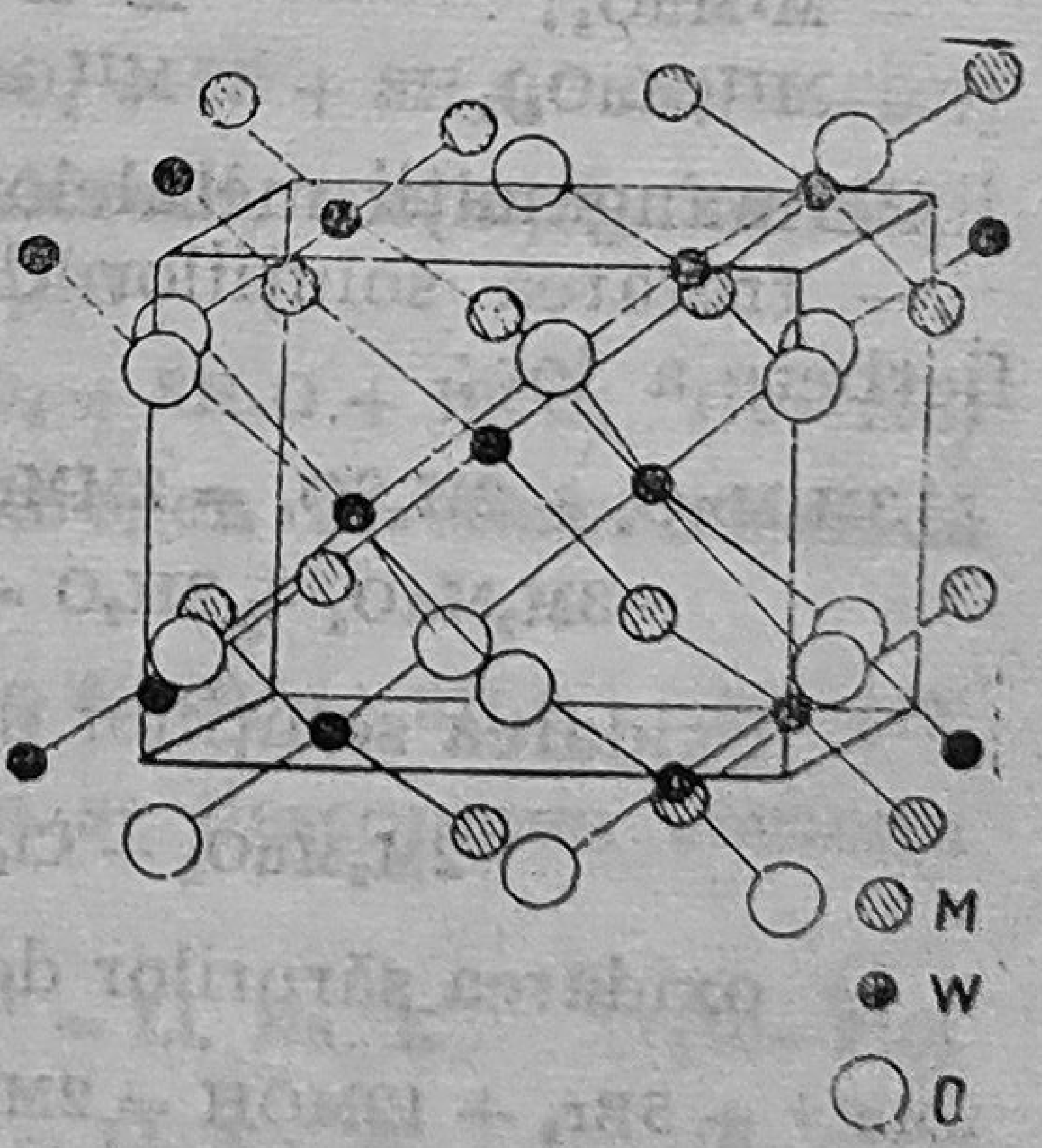


Fig. 10.26 Structura monoclină a wolframaţilor de Mg, Mn, Fe, Co, Ni şi Zn.

Tabela 10–36

Wolframați

Compusul	*Forma cristalină, aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Densitatea g/cm³*
Li_2WO_4	Trigonală	Incolor, solubil în apă, insolubil în alcool, *p.t.* = 742 °C	
Na_2WO_4	Rombică	Albă, solubil în apă, insolubil în alcool, *p.t.* = 698 °C	4,17
$Na_3WO_4 \cdot 2H_2O$	Rombică	Incolor, solubil în apă, insolubil în alcool	3,23
$K_2WO_4 \cdot 2H_2O$	Monoclină	Incolor, delicvescent, solubil în apă	3,11
$MgWO_4$	Monoclină	Incolor, insolubil în apă și alcool	5,66
$CaWO_4$	Tetragonală	Incolor, greu solubil în apă, alcool	6,06
$SrWO_4$	Tetragonală	Albă, greu solubil în apă, insolubil în alcool, se descompune la cald	6,18
$BaWO_4$	Tetragonală	Incolor, greu solubil în apă, solubil acizi	5,04
$PbWO_4$	Tetragonală Monoclină	Incolor, greu solubil în apă	8,23
Ag_2WO_4	Cristale	Galbenă-deschis, foarte greu solubil în apă, solubil în HNO_3, KCN, NH_4OH	
Hg_2WO_4	Amorf	Galbenă, insolubil în apă, alcool, se descompune la cald și în acizi	
$CoWO_4$	Monoclină	Albastră-verde, insolubil în apă	8,42
$CuWO_4 \cdot 2H_2O$	Cubică	Verde, greu solubil în apă, se descompune la roșu, solubil în NH_4OH	
$CdWO_4$	Cristale	Galbenă, greu solubil în apă, solubil în NH_4OH	
$HgWO_4$	Pulbere	Galbenă, insolubil în apă, alcool, se descompune la cald și în acizi	
$Ce_2(WO_4)_3$	Tetragonală	Galbenă, insolubil în apă, *p.t.* = 1089 °C	6,77

10.6.5. PERMANGANAȚII

Acidul permanganic $HMnO_4$, un acid puternic, relativ stabil în soluții pînă la 20% formează săruri denumite *permanganați* de tipul:

– M^IMnO_4; M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, ..;
– $M^{II}(MnO_4)_2$; M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Fe, Zn, Cd, Cu, ...

Permanganații metalelor alcaline se obțin prin:

— tratarea soluțiilor de manganați cu acizi diluați sau prin simpla fierbere a lor:

$$3M_2MnO_4 + 2H_2SO_4 = 2MMnO_4 + MnO_2 + 2M_2SO_4 + 2H_2O;\ M = Li, Na, K \qquad (10-203)$$

$$3M_2MnO_4 + 2H_2O = 2MMnO_4 + MnO_2 + 4MOH;\ M = Li, Na, K, \qquad (10-204)$$

— oxidarea soluțiilor de manganați cu ozon sau clor:

$$2M_2MnO_4 + Cl_2 = 2MMnO_4 + 2MCl;\ M = Li, Na, K, \ldots \qquad (10-205)$$

— oxidarea sărurilor de Mn(II) cu apă de brom în mediu alcalin:

$$2Mn^{2+} + 5Br_2 + 12MOH = 2MMnO_4 + 10MBr + 4H_2O + 4H^+;\ M = Na, K.. \qquad (10-206)$$

— oxidarea electrolitică a soluțiilor de manganați la 60 °C cu catod de fier sau nichel și anod de aliaj Mn 77% + Fe16% + C 7%.

Permanganații formează cristale ortorombice ($KMnO_4$), monocline ($AgMnO_4$) sau tetragonale ($LiMnO_4 \cdot 3H_2O$) colorate în roșu-purpuriu (tabela 10—37), fiind izomorfi cu percloraţii. Permanganatul de potasiu este izomorf şi cu $KClO_4$, $BaSO_4$, $BaCrO_4$, Rb_2MoO_4, KBF_4.

Tabela 10—37

Permanganați

Compusul	*Forma cristalină, aspect*	*Culoarea, caracteristici generale*	*Densitatea, g/cm³*
$LiMnO_4 \cdot 3H_2O$	Cubică ; Tetragonală	Se descompune la 190°C	2,06
$NaMnO_4$	Rombică	Roșie, delicvescent, se descompune la cald	
$NaMnO_4 \cdot 3H_2O$		Purpurie, delicvescent, solubil în apă, se descompune la 170°C	2,47
$KMnO_4$	Rombică	Purpurie, solubil în apă, se descompune < 240°C	2,70
$RbMnO_4$	Cristale	Purpurie, greu solubil în apă	3,23
$CsMnO_4$	Cristale	Purpurie, greu solubil în apă, se descompune la cald	3,59
$Mg(MnO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Acicular	Roșie-închis, delicvescent, solubil în apă, se descompune la cald	2,18
$Ca(MnO_4)_2 \cdot 5H_2O$	Prisme	Purpurie, solubil în apă, NH_4OH	2,4
$Ba(MnO_4)_2$	Hexagonală	Verde-gri	
$Zn(MnO_4)_2 \cdot 6H_2O$		Verde, brun, negru, delicvescent, solubil în apă, se descompune în alcool, acizi	2,47
$Cd(MnO_4)_2 \cdot 6H_2O$		Solubil în apă, se descompune la 95°C	2,81
$AgMnO_4$	Monoclină		

Sînt substanțe stabile, foarte ușor solubile în apă, o solubilitate mai redusă avînd permanganații anhidri de K, Rb, Cs, Ag şi Ba. Se cunosc cristalohidrați dintre care cităm:

$LiMnO_4 \cdot 3H_2O$; $NaMnO_4 \cdot 3H_2O$; $Sr(MnO_4)_2 \cdot 3H_2O$; $Ca(MnO_4)_2 \cdot 5H_2O$; $Mg(MnO_4)_2 \cdot 6H_2O$

În mediu acid, permanganații alcalini oxidează HCl, H_2S, SO_2, $FeSO_4$ etc., de exemplu:

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5S + 8H_2O \qquad (10-207)$$

În mediu neutru oxidează iodurile la iodați, alcoolii, oxalații, formiații şi alții, iar în mediu alcalin SO_2, KI, etc. De exemplu:

$$2KMnO_4 + 5C_2O_4H_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2 \qquad (10-208)$$

Totodată permanganații alcalinii se reduc cu hidrogen în stare născîndă (Zn şi H_2SO_4 diluat):

$$2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 5Zn = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5ZnSO_4 + 8H_2O \qquad (10-209)$$

Prin încălzire peste 200°C, permanganații alcalini se descompun conform reacțiilor:

$$2M^IMnO_4 \xrightarrow{200°C} M^I_2MnO_4 + MnO_2 + O_2; \quad M^I = Li, Na, K,. \qquad (10-210)$$

$$2M^IMnO_4 \xrightarrow{\text{La roșu}} M^I_2MnO_3 + MnO_2 + 3/2O_2; \quad M^I = Li, Na, K, \ldots \qquad (10-211)$$

Permanganații se utilizează ca oxidanți în soluții apoase, dezinfectanți, la albirea lînei, bumbacului, firelor textile, etc.

11

COMBINAȚIILE COMPLEXE

11.1. GENERALITĂȚI

Trecerea de la combinațiile simple la cele de ordin superior, o face tipul de combinații denumite *săruri duble*, rezultate prin unirea sărurilor a două metale, în general conținînd același anion, cum sînt: *carbonații dubli* ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$, ...), *sulfații dubli* ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, ...), *alaunii* ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, ...) și altele.

Sinteza lor constă din amestecarea soluțiilor concentrate ale sărurilor respective și separare prin cristalizare în timp. De exemplu, amestecînd soluții concentrate de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (hexagonal) și $(NH_4)_2SO_4$ (rombic), după un timp se depun cristale monocline de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Caracteristic pentru sărurile duble, este faptul că ele există ca atare numai în stare solidă, pe cînd în soluții apoase disociază în ionii sărurilor componente:

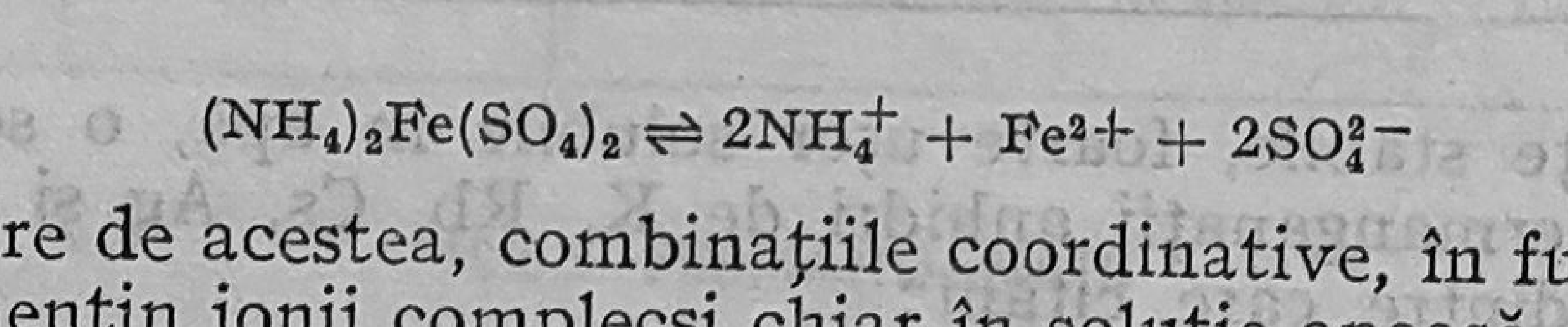
$$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \rightleftharpoons 2NH_4^+ + Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} \quad (11-1)$$

Spre deosebire de acestea, combinațiile coordinative, în funcție de stabilitatea lor, își mențin ionii complecși chiar în soluție apoasă, în timp ce ionii din sfera de coordinare se găsesc nedisociați. De exemplu, amestecînd soluții concentrate de Fe(II) cu KCN, rezultă o combinație de compoziție $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$, în realitate o combinație complexă de forma $K_4[Fe(CN)_6]$ disociabilă în soluții apoase în ioni de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ și K^+:

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-} + 4K^+ \quad (11-2)$$

În acest caz, reactivii obișnuiți nu pot fi utilizați pentru punerea în evidență a ionilor de Fe^{2+} și CN^-, ci numai a ionilor complecși de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ și evident de K^+. Totodată, ionii de K^+ pot fi înlocuiți cu ioni de Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, UO_2^{2+}, etc.

Würtz, Hofmann; Blomstrand (1869) și Jörgensen (1889) studiind comportarea $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, $CrCl_3 \cdot 6NH_3$, $PtCl_2 \cdot 4NH_3$ și a altor combinații similare, le atribuie *structuri de înlănțuire* sub forma unor molecule liniare, amintind de moleculele organice:



(11–3)

În scurt timp s-a dovedit că astfel de formulări nu corespund proprietăţilor fizico-chimice. După cum se vede, la început combinaţiile complexe erau considerate ca nişte combinaţii moleculare. Ulterior prin măsurători de conductibilitate s-a constatat că de exemplu în cazul compuşilor: $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, $CoCl_3 \cdot 5NH_3$, $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ şi $CoCl_3 \cdot 3NH_3$ nu se pot pune în evidenţă decît 3, 2, 1 respectiv nici un ion de Cl^- fapt ce a determinat pe A. Werner să le formuleze în felul următor: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ galbenă (luteo sare); $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ verde (prazeo); $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ roşie (purpureo); $[CoCl_3(NH_3)_3]$.

Pe baza concepţiei lui Werner, în sfera întîi de coordinare, delimitată de parantezele pătrate, se defineşte un nou tip de ion, ionul complex, constituit dintr-un atom central şi un număr de atomi sau grupe de atomi unite mai strîns de el, capabile să-l însoţească în reacţiile chimice şi fizico-chimice. În sfera a doua, adică în afara parantezelor pătrate se află atomi ionizaţi, uniţi de complex prin electrovalenţe.

11.2. DOVEZI DE EXISTENŢĂ A COMBINAŢIILOR COMPLEXE

Dintre numeroasele reacţii şi metode ce pot fi utilizate în sprijinul dovedirii existenţei ionilor complecşi amintim:

— *reacţiile de dublu schimb*, de exemplu, prin tratarea $K_2[PtCl_6]$ cu ioni de Ag^+, se obţine $Ag_2[PtCl_6]$ şi nu are loc precipitarea ionilor de clor:

$$K_2[PtCl_6] + 2AgNO_3 = Ag_2[PtCl_6] + 2KNO_3 \qquad (11-4)$$

— *conductometric*, cînd prin măsurarea conductibilităţii electrice a soluţiilor de electroliţi, se poate calcula numărul ionilor disociaţi prezenţi în soluţie (tabela 11–1);

Tabela 11–1

Conductibilităţile moleculare ale unor ammine de cobalt în funcţie de numărul ionilor din soluţie

Ammine de cobalt	*Conductibilitatea molară*, λ, în sol. 0,01 *N*	*Numărul* ionilor
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	432	4
$[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$	246	3
$[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]Cl$	98	2
$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$	0	0
$K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$	99	2

— *metode moderne de investigare* cum sînt: spectrometria în *UV*, în *IR*, de radiaţii *X*, *RES*, *RMN*, determinarea de greutăţi moleculare, momente magnetice, metoda atomilor marcaţi, studii cristalochimice şi altele, sînt utilizate cu succes în probleme legate de existenţa şi structura combinaţiilor complexe.

11.3. TEORIA COORDINAŢIEI A LUI WERNER

Studiind combinaţiile complexe, Alfred Werner (1866–1919) a propus teoria formării şi a coordinaţiei, în cadrul căreia a emis trei ipoteze şi anume:

— *în formarea combinaţiilor complexe, unii atomi posedă pe lîngă valenţe principale şi valenţe secundare;*

— *fiecare element dispune de un anumit număr de valenţe secundare;*

— *valenţele secundare sînt dirijate în spaţiu.*

În acest fel, Werner ajunge la ideea existenţei unor agregate rezultate din ataşarea directă a unui grup de molecule neutre sau de ioni la un atom sau ion metalic constituind un ion complex cum ar fi: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ sau o moleculă complexă neutră: $[CoCl(NO_2)_2(NH_3)_3]$, $[CrCl_3(NH_3)_3]$, $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$. Pentru a indica existenţa acestor agregate, el foloseşte notaţia cu paranteze pătrate. Admiţînd că legăturile de valenţă secundare sînt dirijate în spaţiu, Werner introduce în chimia anorganică reprezentările spaţiale, reuşind să explice în mod corect numeroase particularităţi structurale ale combinaţiilor complexe, mai ales cele legate de fenomenul de izomerie. Astfel, Werner atribuie structura octaedrică (fig. 11–1*a*) combinaţiilor hexacoordinate şi structura plan-pătrată celor tetracoordinate (fig. 11–1 *b*).

Combinaţiile complexe conţin cel puţin un ion complex:

— *cationul:* $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$ sau

— *anionul:* $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, $[PtCl_6]^{2-}$, în unele cazuri atît anionul cît şi cationul putînd fi ioni complecşi: $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$, $[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$, etc.

Totodată menţionăm existenţa unor combinaţii complexe neutre rezultate fie prin coordinarea în jurul ionului central a unor liganzi cu sarcină opusă, astfel ca să determine constituirea unui agregat neutru: $[CrCl_3(NH_3)_3]^0$, $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]^0$ fie prin coordinarea de liganzi neutrii la atomul metalic central: $[Fe(CO)_5]$, $[Ni(CO)_4]$.

Sarcina sferei de coordinare este dată de suma algebrică a sarcinilor electrice ale liganzilor şi a ionului metalic central:

De exemplu în cazul:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \quad \text{şi} \quad [Co(NH_3)_6]^{3+}$$

$$2\oplus + 6\ominus = 4\ominus \qquad 3\oplus + 6\times 0 = 3\oplus$$

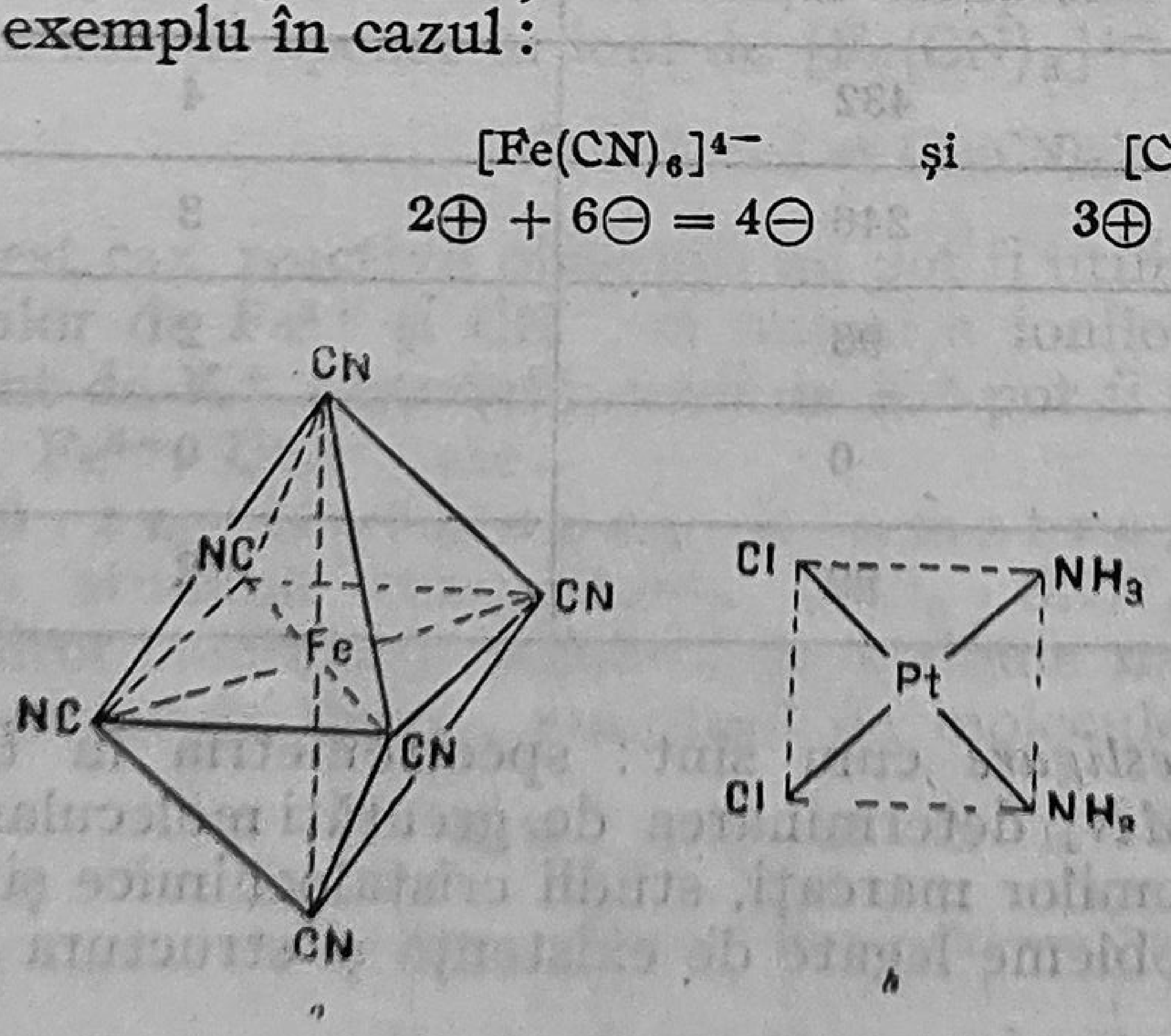


Fig. 11.1 Structuri de ioni complecşi:
a — octaedrică; *b* — pătrată.

4

11.4. NUMĂRUL DE COORDINARE

Numărul liganzilor determină numărul de coordinare, valoarea lui în general fiind mai mare decît starea de oxidare a atomului central. *Numărul de coordinare se referă la numărul de liganzi dintr-o combinație complexă, adică la numărul ionilor sau moleculelor legate direct de ionul metalic în sfera de coordinare* a unei combinații complexe. El reprezintă totodată suma valențelor principale și secundare din ionul complex, depinzînd în mod esențial de natura ionului central și într-o anumită măsură de natura liganzilor. Numerele de coordinare pot lua valori de la 2 la 12, cele mai frecvente fiind numerele 4 și 6. În condiții bine determinate, numerele de coordinare depind de modul de sinteză, temperatură, natura dizolvantului, pH, concentrație și de alți factori.

Numărul de coordinare 2, se întîlnește la o grupă restrînsă de combinații complexe ale Cu(I), Ag(I), Au(I) și Hg(I), elemente cu sarcină și rază atomică mică și cu d^{10} electroni în forma ionică. Structura spațială este de linie dreaptă cu două legături la 180° (fig. 11—2 a), realizată prin hibridizări de tip *sp, ds, dp, sf* sau *df*. De exemplu: $HgCl_2$, $[Hg(CN)_2]^0$, $[Cu(NH_3)_2]Cl$, $M^I[CuCl_2]$, $[Ag(NH_3)_2]OH$, $M^I[Ag(CN)_2]$, $M^I[Au(CN)_2]$.

Numărul de coordinare 3, este foarte rar și caracteristic complecșilor avînd atom central un element ușor (B, Al, ...).

Prin hibridizări sp^2, d^2s sau dp^2 prezintă o structură trigonală și anume de triunghi echilateral cu trei legături coplanare la 120° (fig. 11.2 *b*). De exemplu: CO_3^{2-}, MnO_3^+, $M^I[HgI_3]$, $[Ag(PR_3)_3]^+$. Prin hibridizări p^3 sau f^3 se pot realiza și structuri piramidal-trigonale.

Numărul de coordinare 4, este destul de frecvent la combinațiile complexe, mai ales ale metalelor tranziționale. Structura spațială a acestora poate fi:

— *plan pătrată* (fig. 11—3 *a*) prin hibridizări dsp^2, d^2p^2 sau dsf^2. Astfel de structuri se întîlnesc la compușii de Mn(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(I), Ir(I), Cu(II), Au(III) și alții. De exemplu:

$$[Mn(H_2O)_4]^{2+}, [Ni(CN)_4]^{2-}, [Pb(NH_3)_4]^{2+}, [Pd(CN)_4]^{2-}, [PdCl_2(NH_3)_2]$$

$$[Pt(CN)_4]^{2-}, [PtCl_4]^{2-}, [Pt(NH_3)_4]^{2+}, [PtCl(NH_3)_3]^+, [PtCl_3Py]^-, [PtCl_2(NH_3)_2],$$

$$[PtCl_3(NH_3)]^-, [AuCl_4]^-, [Au(CN)_4]^-;$$

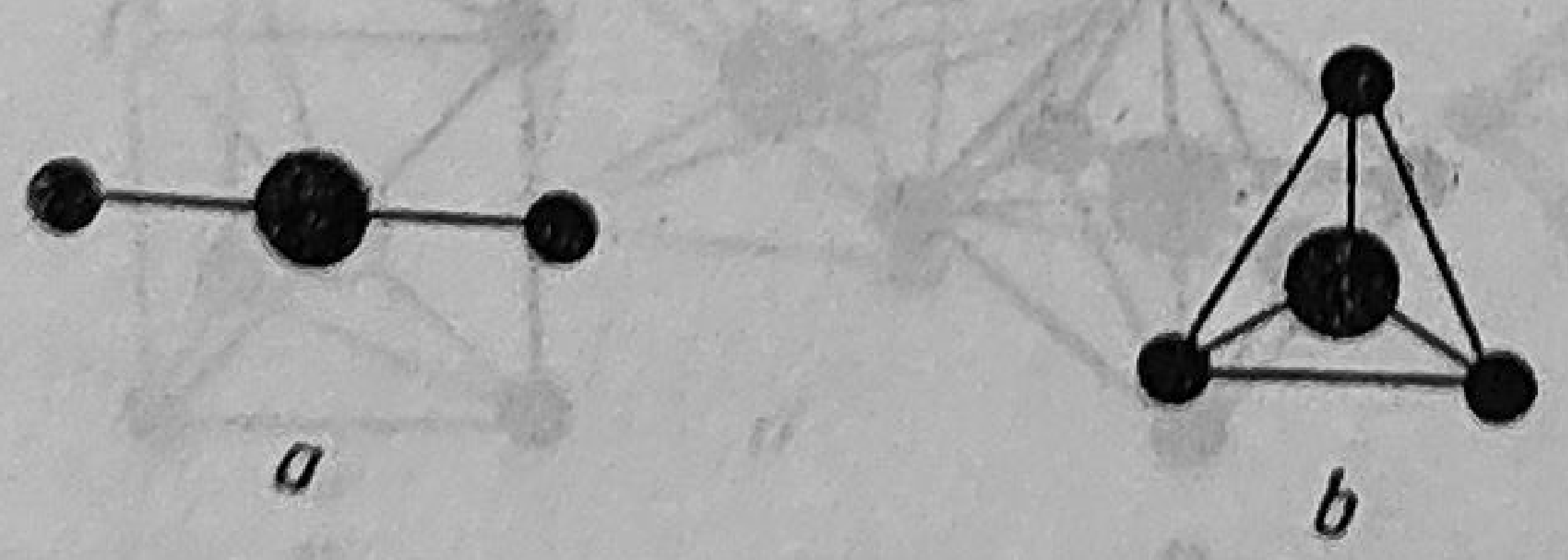


Fig. 11.2 Structuri de tipul:
a — liniar; *b* — triunghiular.

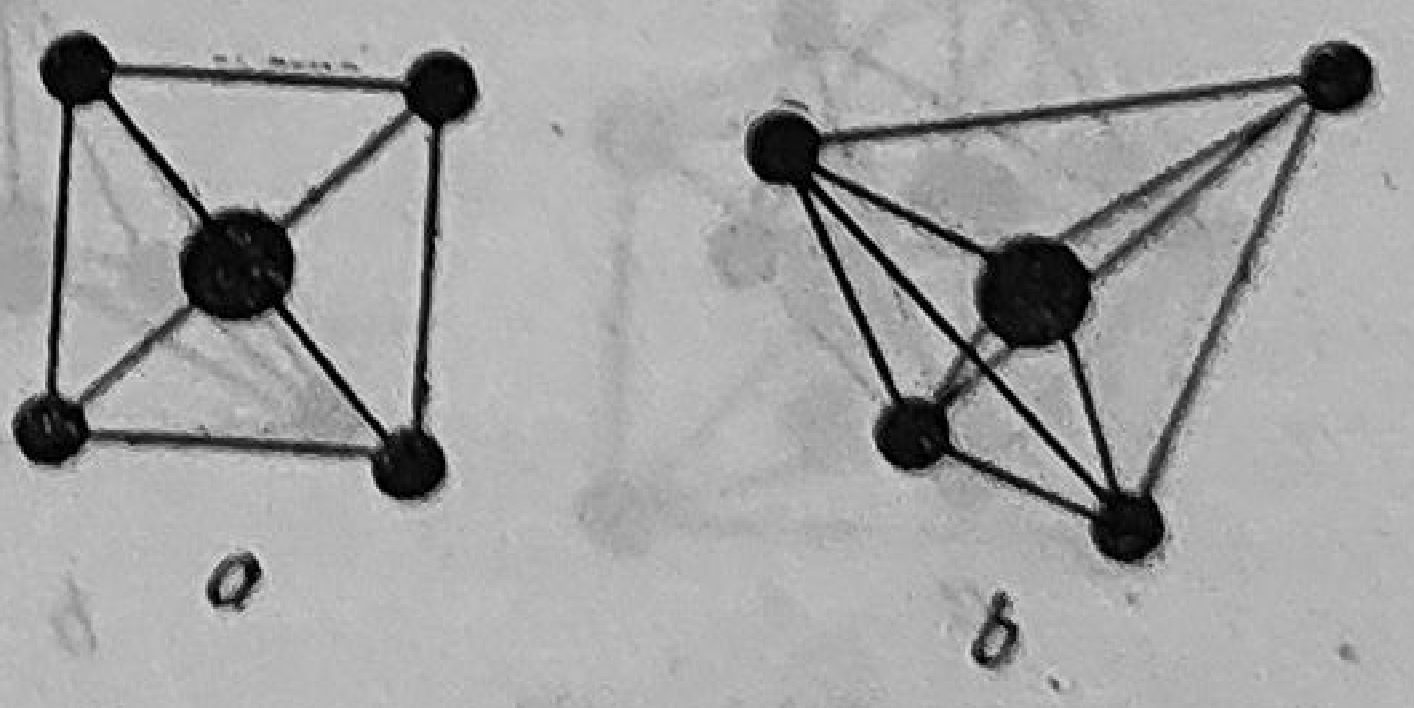


Fig. 11.3 Structuri de tipul:
a — plan-pătrat; *b* — tetraedric.

— *tetraedrică* (fig. 11—3 *b*), prin hibridizări de tip *sp*^{3}, *spd*^{2}, *d*^{3}*s* sau *sf*^{3}, în cazul compuşilor de forma:

$M^{I}_{2}[M^{II}X_4)]$; M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; X = Cl, Br, I;
$M^{I}[M^{III}X_4]$; M^{III} = V, Fe ...; X = Cl, Br, I;
$M^{I}_{2}[M^{II}(CN)_4]$; M^{II} = Zn, Cd, Hg.

$Ni(CO)_4$, $Mn(CO)(NO)_3$, $Mn(CO)_3(NO)$, MnO_4^-, MnO_4^{2-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-, IO_4^-,
$[BeF_4]^{2-}$, VCl_4, NH_4^+, etc.

Numărul de coordinare 5, se întîlneşte relativ rar şi prezintă două forme spaţiale:

— *bipiramidă trigonală* (fig. 11—4 *a*) cu hibridizare *dsp*^{3} sau *d*^{3}*sp* ca în cazul compuşilor: $Fe(CO_5)$, $Mn(CO)_5$, $Ru(CO)_5$, $[Co(CN)_5]^{3-}$, $NbCl_5$, $NbBr_5$, $TaCl_5$, $MoCl_5$ în stare de vapori, $[MnF_5]^-$;

— *piramidă pătratică* (fig. 11—4 *b*) cu hibridizare *d*^{4}*s* sau *d*^{2}*sp*^{2} ca în cazul: $[MnF_5]^{2-}$, $[MnCl_5]^{2-}$, $[NiBr_3[P(C_2H_5)_2]_2]$.

Numărul de coordinare 6, este cel mai răspîndit şi are ca *poliedru de coordinare octaedrul* (fig. 11—5 *a*), iar ca tipuri de hibridizări *d*^{2}*sp*^{3}. *d*^{2}*sf*^{3}, *sp*^{3}*d*^{2}. Dintre numeroasele grupe de combinaţii complexe cu această structură amintim:

$[M^{II}(H_2O)_6]^{2+}$, M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, ...;
$[M^{IV}X_6]^{2-}$, M^{IV} = Mn, Os, Ir, Rh, Pt, ...; X = halogen;
$[M(CN)_6]^{n-}$, M = Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(III), ...
$[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, M = Cr, Mn, Fe, Co, ...;
$[M(CO)_6]$, M = Cr, Mo, W.

Foarte rar structura spaţială corespunzătoare *N.C* = 6 poate fi de *tipul prismei trigonale* (fig. 11—5 *b*) prin hibridizare *d*^{4}*sp*.

Numărul de coordinare 7, de asemenea, este întîlnit la un grup restrîns de compuşi şi prezintă trei tipuri de poliedre de coordinare:

— *bipiramidă pentagonală* *d*^{3}*sp*^{3} (fig. 11—6 *a*) în cazul: $[UF_7]^{3-}$, $[UO_2F_5]^{3-}$, $[ZrF_7]^{3-}$, $[HfF_7]^{3-}$;

— *octaedru (mono)-piramidal* *d*^{5}*sp* (fig. 11—6 *b*) în cazul $[NbOF_6]^{3-}$;

— *prismă trigonală (mono)-piramidală* *d*^{4}*sp*^{2} (fig. 11—6 *c*) în cazul $[NbF_7]^{2-}$, $[TaF_7]^{2-}$, etc.

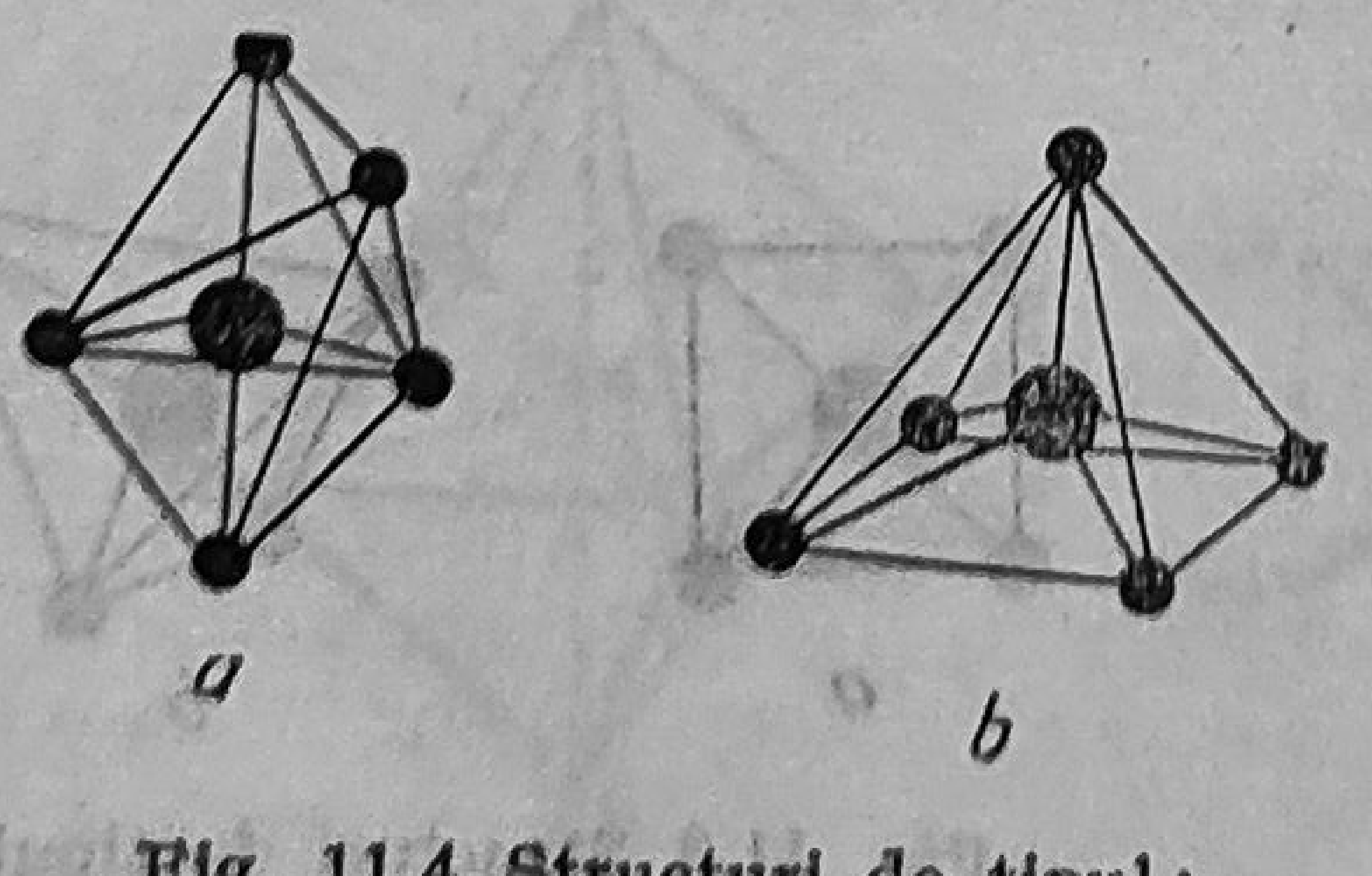


Fig. 11.4 Structuri de tipul:
a — bipiramidă-trigonală; *b* — piramidă-pătratică.

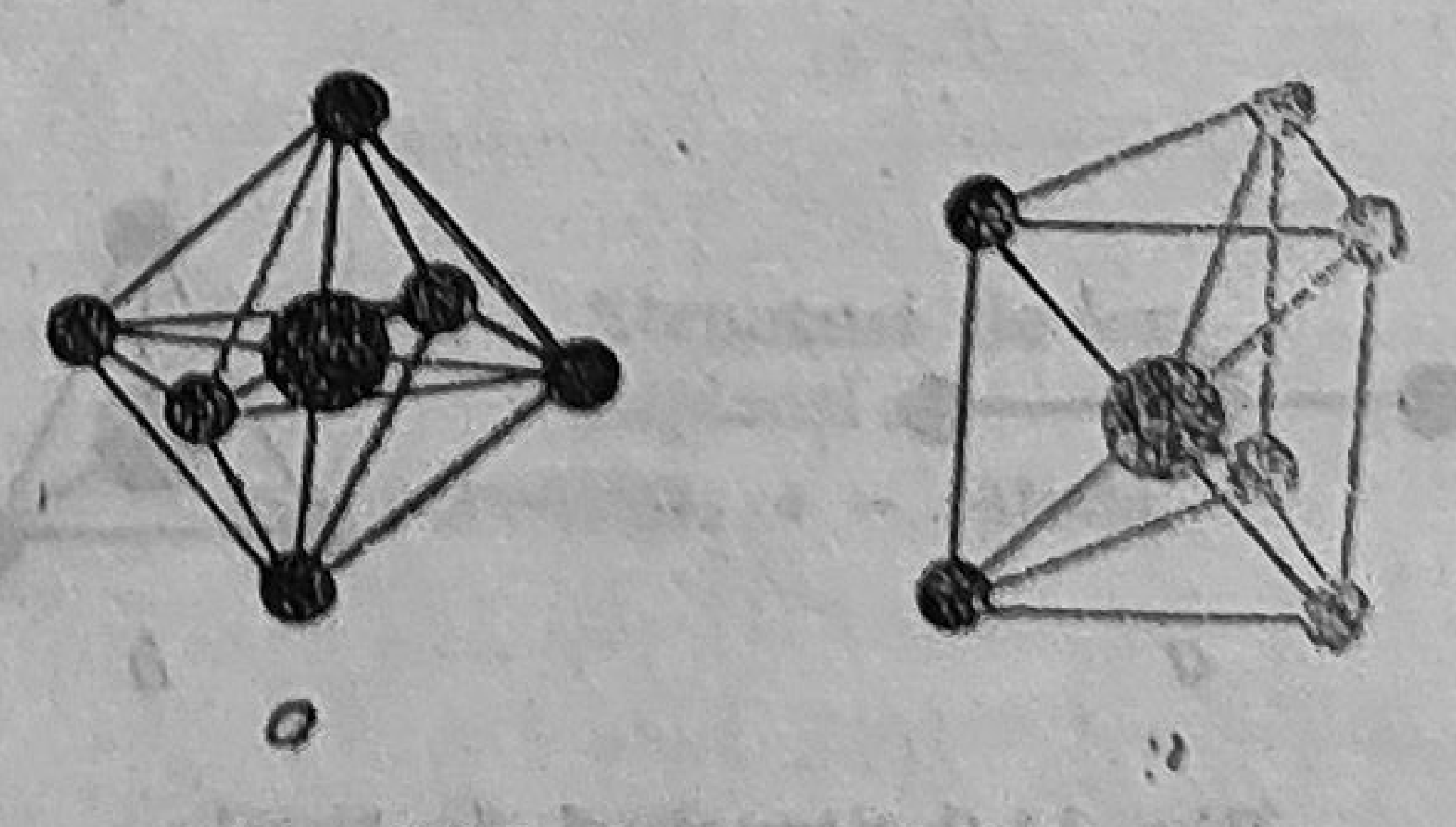


Fig. 11.5 Structuri de tipul:
a — octaedric; *b* — prismă trigonală.

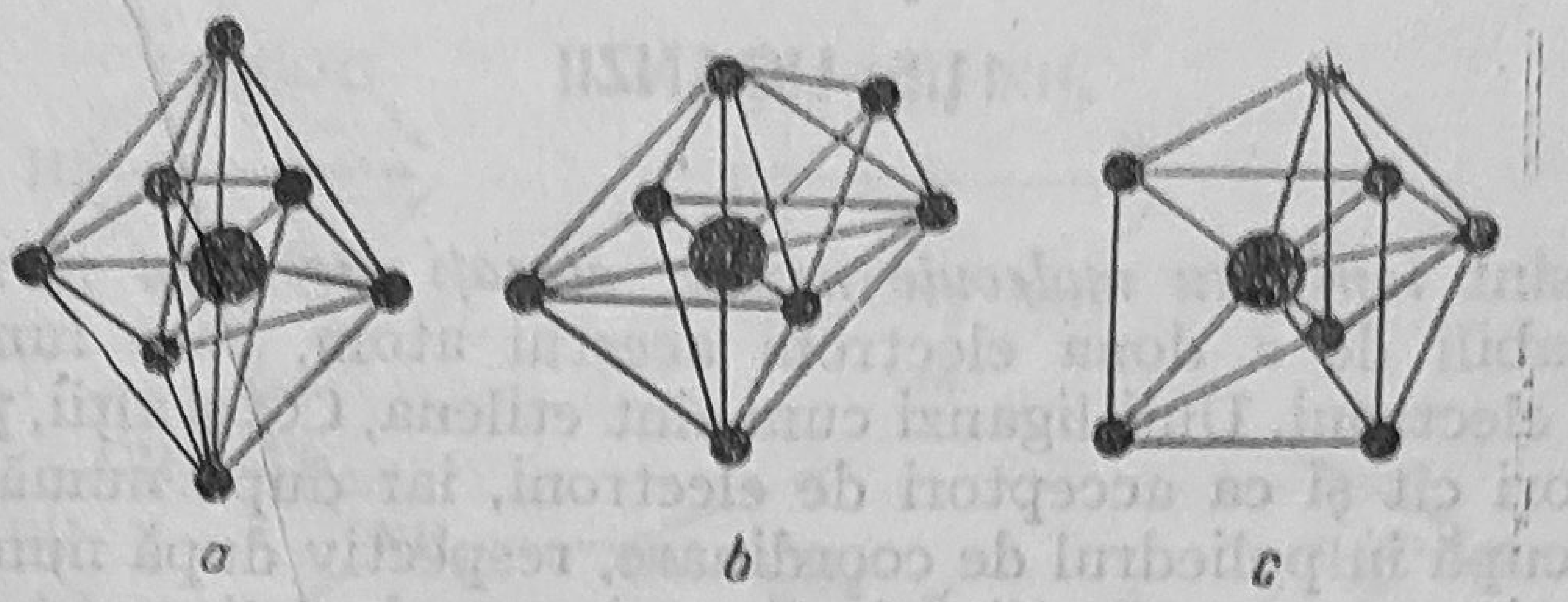


Fig. 11.6 Structuri de tipul:
a — bipiramidă pentagonală; b — octaedru (mono)piramidal; c — prismă trigonală (mono)piramidală.

Numărul de coordinare 8, determină cinci tipuri de poliedre de coordinare:

— *cub* d^5sp^2 (fig. 11—7 *a*): $[U(NCS)_8]^{4-}$;

— *antiprismă pătratică* d^4sp^3 (fig. 11—7 *b*); $[ZrF_8]^{4-}$, $[TaF_8]^{3-}$, $[ReF_8]^{4-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$, $[AnF_8]^{4-}$ (An = Pa, U, Np, Pu, Am);

— *dodecaedru trigonal* d^4sp^3 (fig. 11—7 *c*); $[Mo(CN)_8]^{4-}$ (solid), $[Cr(O_2)_4]^{3-}$, $[Zr(C_2O_4)_4]^{4-}$;

— *prismă trigonală dipiramidală* d^4sp^3 (fig. 11—7 *d*);

— *bipiramidă hexagonală* $f^2d^3sp^2$ (fig. 11—7 *e*): $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, $[NpO_2(CO_3)_3]^{4-}$, $[PuO_2(CO_3)_3]^{4-}$, $[UO_2(CH_3COO)_3]^{-}$, $[NpO_2(CH_3COO)_3]^{-}$, $[PuO_2(CH_3COO)_3]^{-}$, $[UO_2(NO_3)_3]^{-}$, $[NpO_2(NO_3)_3]^{-}$, $[PuO_2(NO_3)_3]^{-}$.

Numărul de coordinare 9, corespunde unei structuri de prismă tripiramidală d^5sp^3 (fig. 11—8) și este caracteristic compușilor: $[ReH_9]^{2-}$, $[TcH_9]^{2-}$, $Nd(H_2O)_9(BrO_3)_3$, etc.

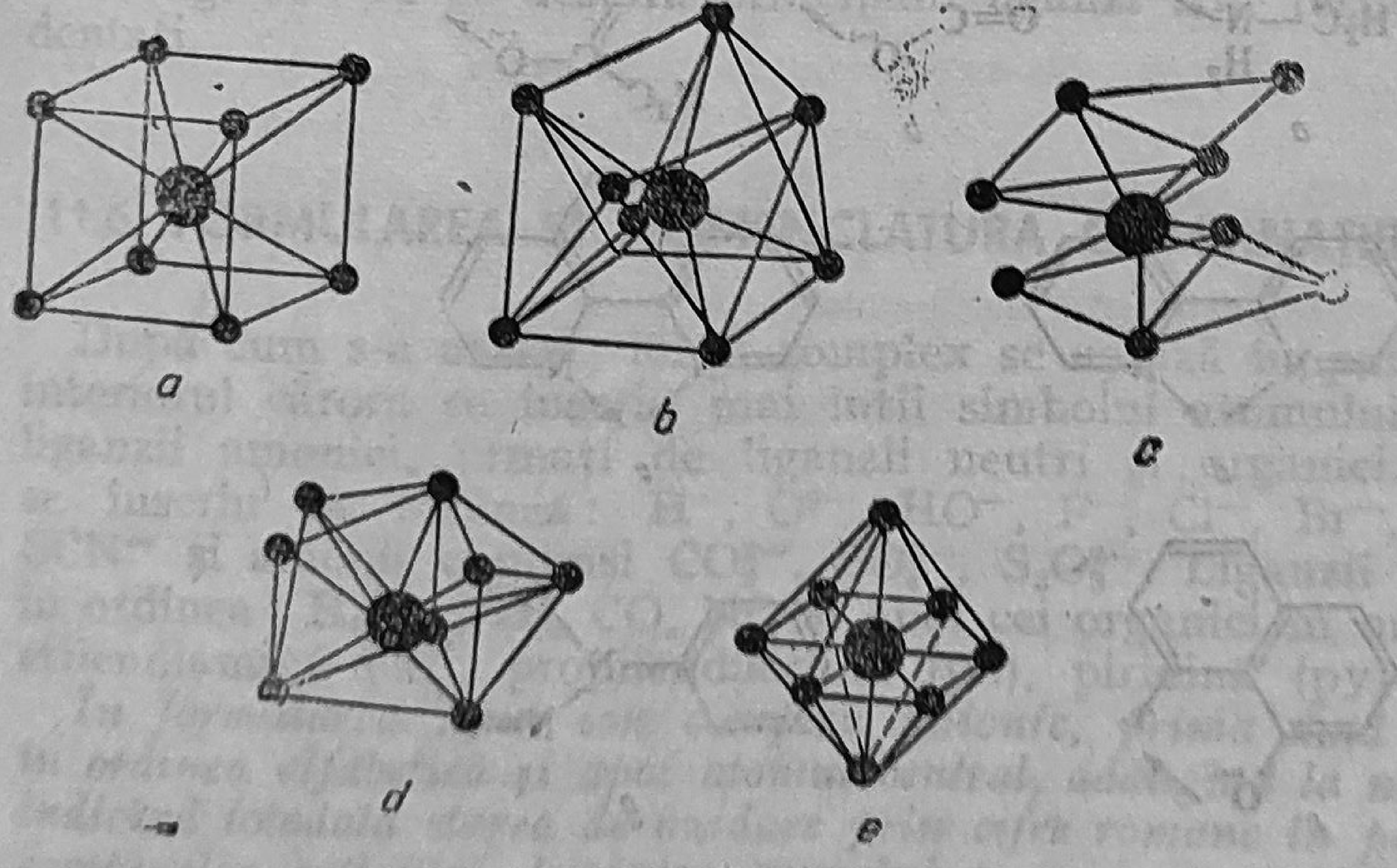


Fig. 11.7 Structuri de tipul:
a — cubic; b — antiprismă pătratică; c — dodecaedru trigonal; d — prismă trigonală dipiramidală; e — piramidă hexagonală.

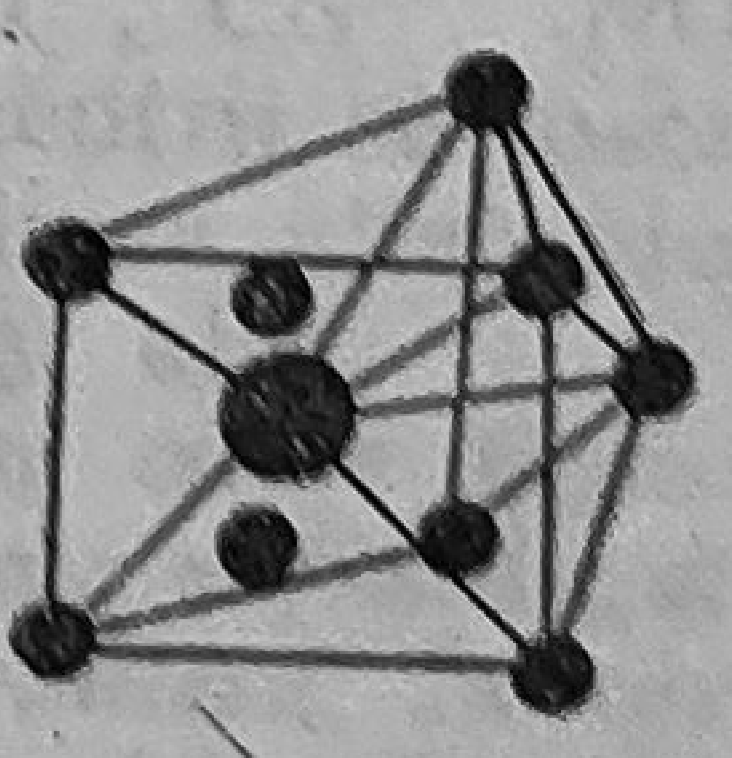


Fig. 11.8 Structură de prismă trigonală tripiramidală.

11.5. LIGANZII

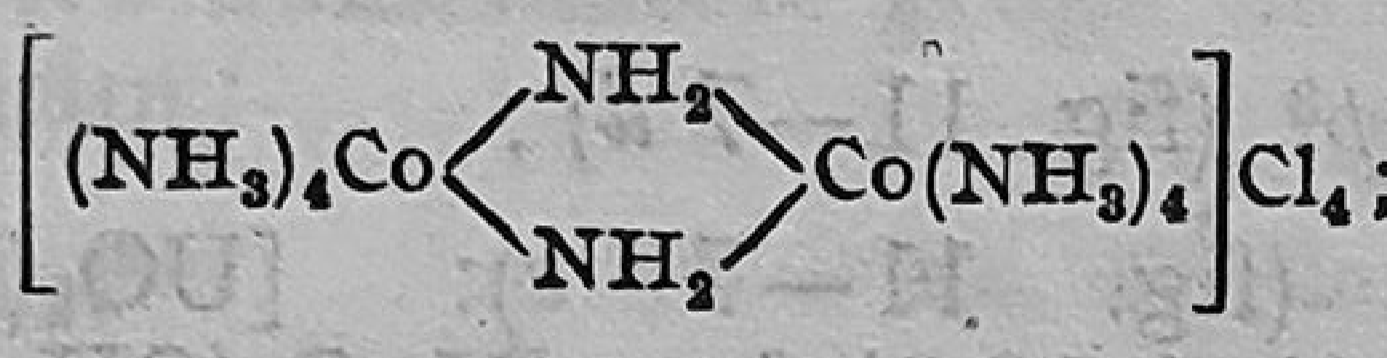
Liganzii sînt *ioni sau molecule neutre, ataşaţi direct în jurul unui atom central,* capabili de a dona electroni acestui atom, care funcţionează ca acceptor de electroni. Unii liganzi cum sînt etilena, CO şi alţii, pot funcţiona atît ca donori cît şi ca acceptori de electroni, iar după numărul colţurilor pe care le ocupă în poliedrul de coordinare, respectiv după numărul punctelor coordinative, se pot clasifica în liganzi *monodentaţi* sau *polidentaţi*: bi-, tri-, tetra-, penta-, sau hexadentaţi.

Liganzii monodentaţi coordinează în jurul atomului central printr-un singur atom donor, ocupînd un punct coordinativ cum sînt:

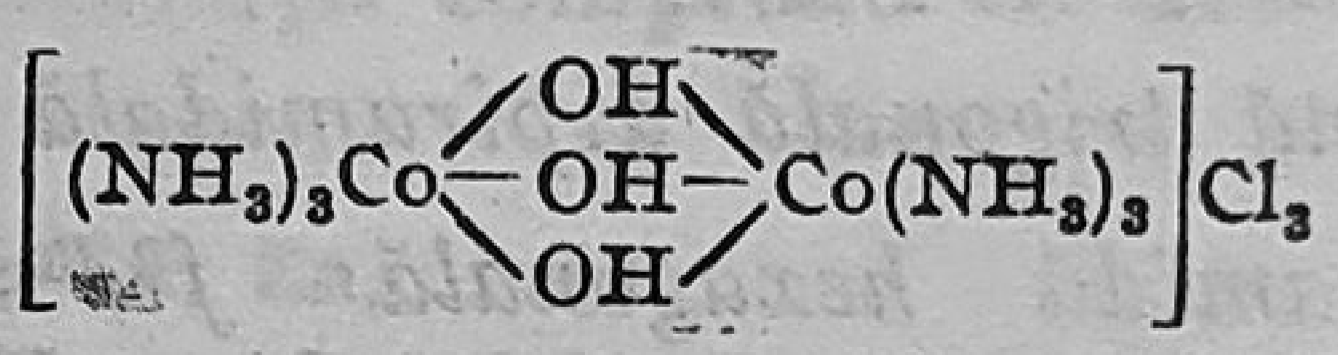
— *ionii* de F^-, Cl^-, Br^-, I^-, H^-, CN^-, SCN^-, OCN^-, HO^-, NO_2^-, ONO^-, NH_2^-;

— *moleculele neutre*: H_2O, NH_3, CO, monoamine (NH_2R, NHR_2, NR_3), ROH, R_2O, pyridina (py), ureea, tioureea, tributilfosfatul, etc.

Anumiţi liganzi monodentaţi pot ocupa simultan puncte coordinative la doi sau trei ioni metalici, funcţionînd ca punţi în complecşii polinucleari, de exemplu:



$$\left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}\diagup NH_2 \diagdown\\ \diagdown NH_2 \diagup\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Cl_4;$$



$$\left[(NH_3)_3Co\begin{matrix}\diagup OH \diagdown\\ -OH-\\ \diagdown OH \diagup\end{matrix}Co(NH_3)_3\right]Cl_3$$

Liganzii bidentaţi se leagă la acelaşi ion metalic prin doi atomi donori, ocupînd două puncte coordinative cum sînt cei din figura 11—9. În particular,

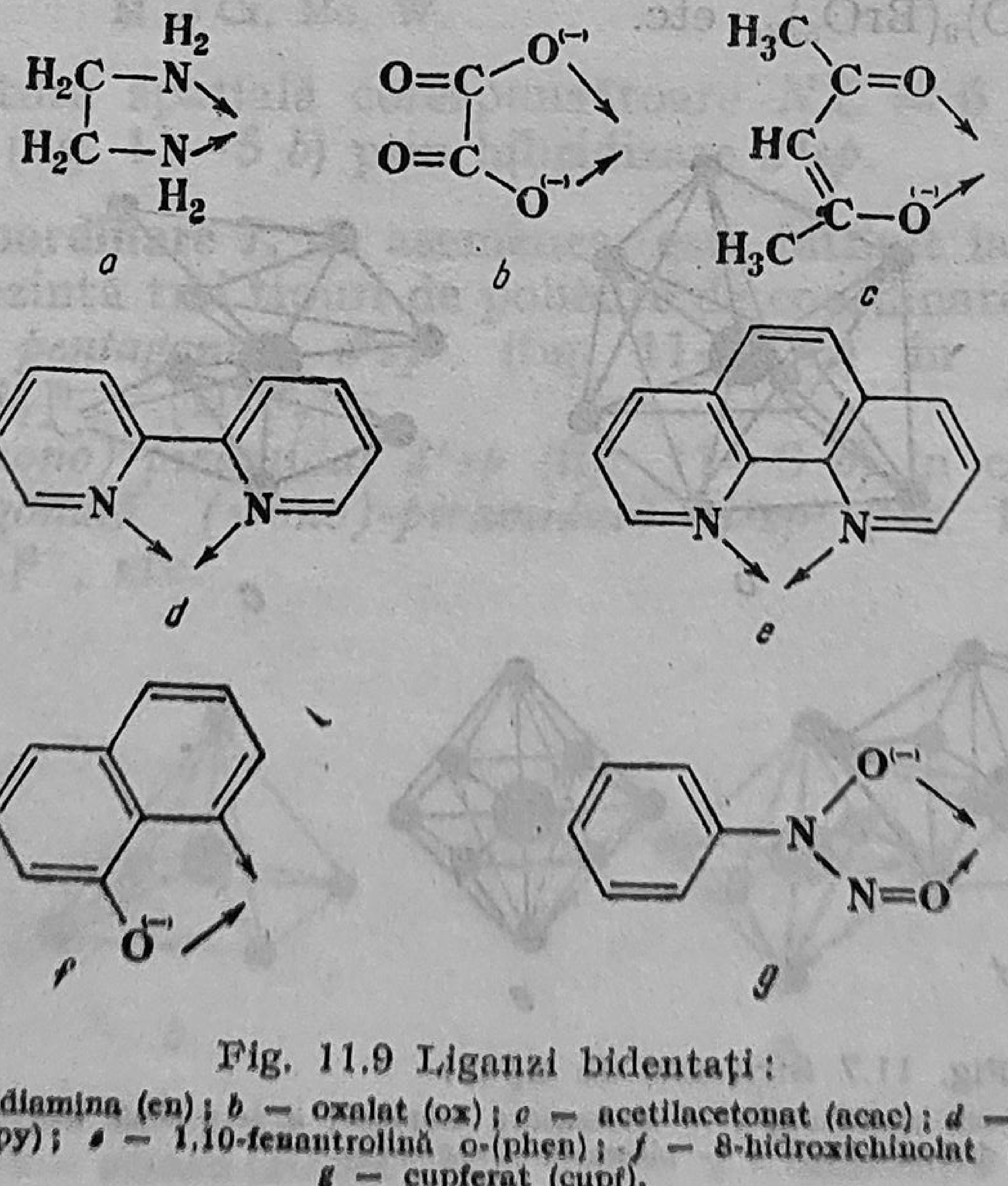


Fig. 11.9 Liganzi bidentaţi:
a — etilendiamina (en); *b* — oxalat (ox); *c* — acetilacetonat (acac); *d* — 2, 2, dipiridil (dipy); *e* — 1,10-fenantrolină o-(phen); *f* — 8-hidroxichinolat (oxinat); *g* — cupferat (cupf).

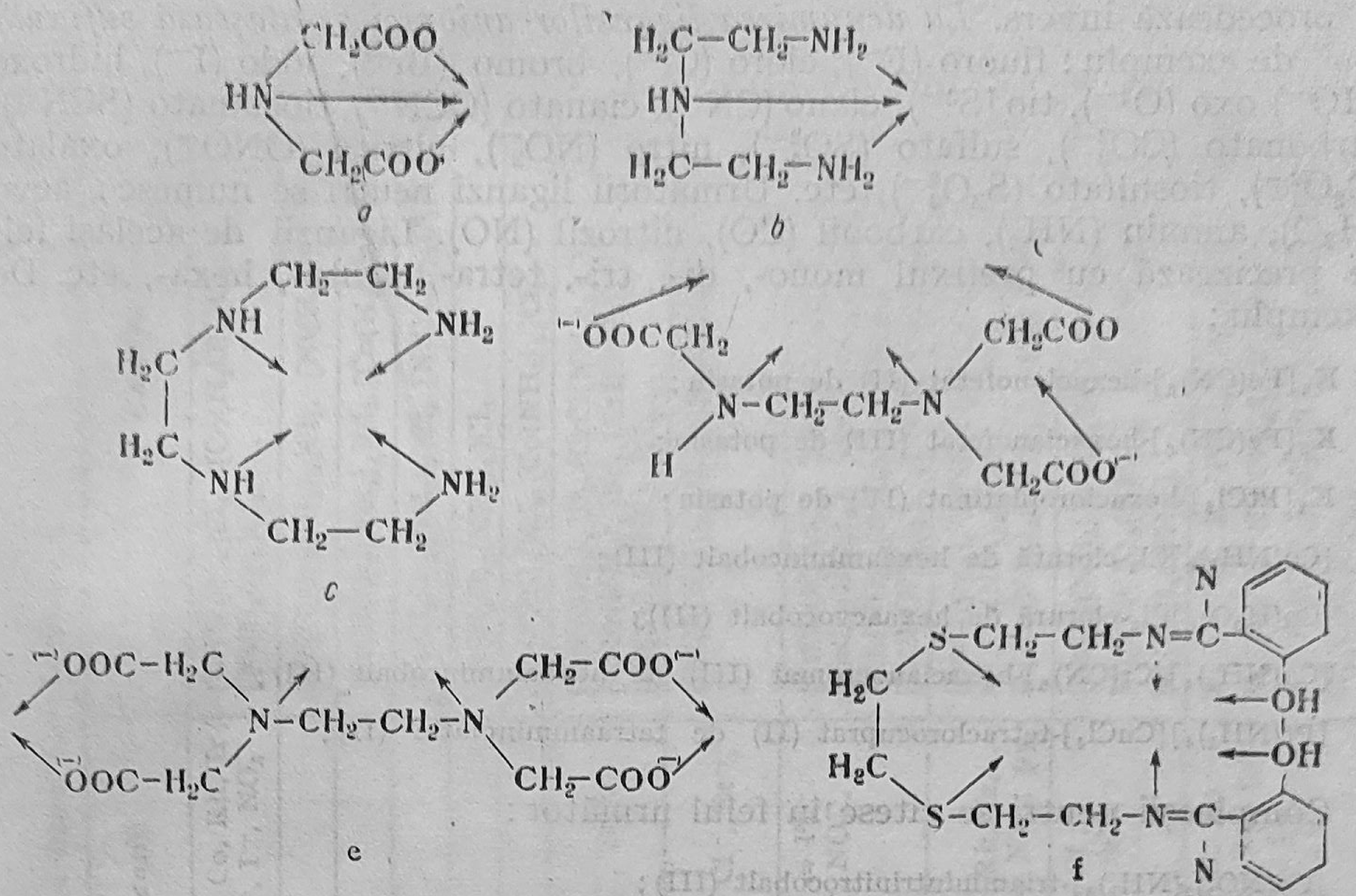


Fig. 11.10 Liganzi polidentaţi: (tri-, tetra-, penta-, hexa-):
a — iminodiacetat (ID^{2-}); *b* — dietilentriamină (dien); *c* — trietilentetramină (trien); *d* — etilendiamintriacetat ($ED3A^{3-}$); *e* — etilendiamintetraacetat ($EDTA^{4-}$); *f* — 1,8-bis (salicilidenimin-3,6-ditiooctanat) (Salen).

anionii SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, etc., în funcţie de factorii sterici pot funcţiona atît ca liganzi mono- cît şi ca liganzi bidentaţi, de exemplu:

$$[Co(H_2O)(NH_3)_5]^{3+} + C_2O_4^{2-} = [Co(NH_3)_5C_2O_4]^{3+} + H_2O \qquad (11-5)$$

$$[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]^{3+} + C_2O_4^{2-} = [Co(NH_3)_4C_2O_4]^{+} + 2\,H_2O \qquad (11-6)$$

În fig. 11—10 se descriu principalii liganzi tri-, tetra-, penta- şi hexadentaţi.

11.6. FORMULAREA ŞI NOMENCLATURA COMBINAŢIILOR COMPLEXE

După cum s-a arătat, ionul complex se aşează în paranteze pătrate în interiorul cărora se înscriu mai întîi simbolul atomului central şi apoi liganzii anionici, urmaţi de liganzii neutri şi organici. Liganzii anionici se înscriu în ordinea: H^-, O^{2-}, HO^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, SCN^- şi anionii compuşi CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$. Liganzii neutrii se înscriu în ordinea: H_2O, NH_3, CO, NO şi apoi cei organici în ordinea alfabetică: etilendiamină (en), propilendiamină (pn), piridină (py) şi alţii.

În formularea unui ion complex anionic, prima dată se citesc liganzii în ordinea alfabetică şi apoi atomul central, adăugînd la nume sufixul „at", indicînd totodată starea de oxidare prin cifre romane în paranteză. În cazul compuşilor cationici, înaintea numelui se scrie prepoziţia „de". Totodată se are în vedere faptul că în limba română *mai întîi se denumeşte anionul,* indiferent dacă este sau nu complex şi apoi cationul, deşi la scrierea lor se procedează invers. *La denumirea liganzilor anionici se atașează sufixul" „-o"* de exemplu: fluoro (F^-), cloro (Cl^-), bromo (Br^-), iodo (I^-), hidroxo (HO^-) oxo (O^{2-}), tio (S^{2-}), ciano (CN^-), cianato (OCN^-), tiocianato (SCN^-), carbonato (CO_3^{2-}), sulfato (SO_4^{2-}), nitro (NO_2^-), nitrito (ONO^-), oxalato ($C_2O_4^{2-}$), tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), etc. Următorii liganzi neutri se numesc: acvo (H_2O), ammin (NH_3), carbonil (CO), nitrozil (NO). Liganzii de același fel, se precizează cu prefixul mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, etc. De exemplu:

$K_4[Fe(CN)_6]$-hexacianoferat (II) de potasiu;

$K_3[Fe(CN)_6]$-hexacianoferat (III) de potasiu;

$K_2[PtCl_6]$-hexacloroplatinat (IV) de potasiu;

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$-clorură de hexaammincobalt (III);

$[Co(H_2O)_6]Cl_3$-clorură de hexaacvocobalt (III);

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$-hexacianocromat (III) de hexaammincobalt (III);

$[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$-tetraclorocuprat (II) de tatraamminplatin (II);

Complecșii neutri se citesc în felul următor:

$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$-triammintrinitrocobalt (III);

$[Cr(SCN)_3(H_2O)_3]$-triacvotritiocianatocrom (III);

$[CoH(CO)_4]$-tetracarbonilhidridocobalt (I)

Cînd un ion complex este conținut de 2, 3, 4, ... *n* ori într-o moleculă, numele lui se așează în paranteze, iar înaintea parantezelor se trece prefixul: bis, tris, tetrakis, pentakis, hexakis, etc.
De exemplu:

$[Co(NO_2)(NH_3)_5][Co(NO_2)_4(NH_3)_2]_2$-bis (diammintetranitrocobaltat (III)) de pentaamminnitrocobalt (III);

$[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_4(NH_3)_2]_3$-tris (diammintetranitrocobalt (III)) de hexaammincobalt (III);

$[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]_3[Co(NO_2)_6]$-hexanitrocobaltat (III) de tris (tetraammindinitrocobalt (III));

$[Ni(CO)_2(ph_3P)_2]$-dicarbonil-bis (trifenilfosfina)nichel (0).

Stereoizomerii se definesc adăugînd la numele complexului prefixele *cis-* sau *trans-*, de exemplu:

$[PtCl_2(NH_3)_2]$-*cis*-diammindicloroplatin (II);

$[PtCl_2(NH_3)_2]$-*trans*-diammindicloroplatin (II);

$[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]NO_3$-azotatul *cis*-tetraammindinitrocobalt (III);

$[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]NO_3$-azotatul *trans*-tetraammindinitrocobalt (III).

Metalele tranziționale și cele din grupele II—V principale, formează numeroase clase de combinații complexe, printre care un loc important revin compușilor cu numere de coordinare 6 și 4.

Tabela 11-2

Principalele tipuri de combinații complexe cu număr de coordinare 6

Denumirea	*Formula*	*Atomul central și liganzii*	*Exemple*
Hexaacvosăruri	$[M^{n+}(H_2O)_6]Y_n$	$M^{2+} = Co, Ni$; $M^{3+} = Cr, Co, Rh, Ir$; $M^{4+} = Pt$; $Y = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-$	$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Co(H_2O)_6]Cl_2$, $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$, ...
Acvopentaammine	$[M^{n+}(H_2O)(NH_3)_5]Y_n$	Idem	$[Cr(H_2O)(NH_3)_5]Cl_3$, $[Ni(H_2O)(NH_3)_5]F_2$, ...
Diacvotetraammine	$[M^{n+}(H_2O)_2(NH_3)_4]Y_n$	Idem	$[Cr(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_3$, $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_2$ ...
Triacvotriammine	$[M^{n+}(H_2O)_3(NH_3)_3]Y_n$	Idem	$[Cr(H_2O)_3(NH_3)_3]Cl_3$, $[Ni(H_2O)_3(NH_3)_3]Cl_2$, ...
Tetraacvodiammine	$[M^{n+}(H_2O)_4(NH_3)_2]Y_n$	Idem	$[Cr(H_2O)_4(NH_3)_2]Cl_3$, ...
Hexaammine	$[M^{n+}(NH_3)_6]Y_n$	Idem	$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_6]Cl_2$, ...
Monoacidopentaammine	$[M^{n+}X(NH_3)_5]Y_{n-1}$	Idem $X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, SCN^-$	$[CrF(NH_3)_5]F_2$, $[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$, $[CrBr(NH_3)_5]Br_2$, $[CrI(NH_3)_5]I_2$, $[Cr(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$, ...
Diacidotetraammine	$[M^{n+}X_2(NH_3)_4]Y_{n-2}$	Idem $X = Cl^-, Br^-, NCS^-$; $Y = Cl^-, Br^-, I^-$	$[CrCl_2(NH_3)_4]Cl$, $[CrBr_2(NH_3)_4]Br$, ...
Triacidotriammine	$[M^{n+}X_3A_3]^{n-3}$ $n = 3, [MX_3A_3]^0$	$M^{3+} = Cr, Co, Rh, Ir$; $M^{4+} = Pt$; $A = NH_3$, py; $X = F^-, Cl^-, NO_2^-, NO_3^-, NCS^-$, ...	$[CrCl_3(NH_3)_3]$, $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$, $[CoCl_3(NH_3)_3]$, $[CrCl_3py_3]$, $[RhI_3(NH_3)_3]$ $[Rh(NO_3)_3(NH_3)_3]$, $[Rh(NO_3)_3py_3]$, $[IrCl_3(NH_3)_3]$, $[PtCl_3(NH_3)_3]Cl$, ...
Tetraacidodiammine	$[M^{n+}X_4A_2]^{n-4}$ $n = 4$, $[MX_4A_2]^0$ $n < 4$, $M^I_{4-n}[M^{n+}X_4A_2]$	$X = F^-, Cl^-, CN^-, NCS^-$, $M^{4+} = Sn, Pt$; $M^{3+} = Co, Rh, Ir$, ... $M^I = Na, K, Cs, NH_4$; $A = NH_3$, py	$[SnCl_4py_2]$, $[Pt(NO_2)_2Cl_2(NH_3)_2]$, $M^I[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$, $H[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$, $K[Rh(NO_2)_4(NH_3)_2]$, $M^I[Ir(NO_2)_4py_2]$, ...
Pentaacidomonoammine	$[M^{n+}X_5(NH_3)]^{n-5}$ $n = 5$, $[MX_5A]^0$	$M^{3+} = Fe, Ir, Rh$; $M^{4+} = Pt$; $M^{5+} = Sb$; $X = Cl^-, CN^-, SCN^-$ $M^I = Na, K, Cs, NH_4$	$[SbCl_5(NH_3)]$, $M^I[PtCl_5(NH_3)]$, $M^I_2[Fe(CN)_5(NH_3)]$, $M^I_2[RhCl_5(NH_3)]$, $M^I_2[IrCl_5(NH_3)]$, ...
Hexaacidocomplecși	$M^I_{6-n}[M^{n+}X_6]$	$M^{2+} = Fe$, ... ; $M^{3+} = Fe, Cr, Co$; $M^{4+} = Ge, Sn, Pb, Zr, Mn, Ru, Os, Ir, Pd, Pt$; $M^I = Li, Na, K, Cs, NH_4$; $X = Cl^-, Br^-, I^-, F^-, CN^-, NO_2^-, NCS^-$, ...	$K_2[PtCl_6]$, $K_2[PdCl_6]$, $K_2[IrCl_6]$, $M^I_2[SnCl_6]$ $M^I_3[FeF_6]$, $K_3[CrF_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$ $M^I_2[Pt(CN)_6]$, $M^I_3[Co(CN)_6]$, $M^I_3[Co(C_2O_4)_3]$.

Tabela 11-3

Principalele tipuri de combinații complexe cu număr de coordinare 4

Denumirea	*Formula*	*Atomul central și liganzii*	*Exemple*
Tetraacvosăruri	$[M^{n+}(H_2O)_4]Y_n$	$M^{2+} = Ni, Pt, Cu, \ldots; Y = Cl^-, CN^-, CH_3COO^-, \ldots$	$[Ni(H_2O)_4]Cl_2$, $[Cu(H_2O)_4]Cl_2$
Tetraammine	$[M^{n+}A_4]Y_n$	$M^{2+} = Ni, Pt, Pd, Cu, Cd, Zn, Hg;$ $A = NH_3, py, en;$ $Y = Cl^-, Br^-, I^-, HO^-, NO_3^-, SCN^-$	$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$, $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ $[Ni(NH_3)_4]Cl_2$, $[Cd(NH_3)_4]Cl_2$, $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ $[Hg(NH_3)_4]Cl_2$, $[Cupy_4]Cl_2$, $[Cdpy_4]Cl_2$, $[Cu\ en_2]Cl_2$, $[Ni\ en_2]Cl_2$, $[Cd\ en_2]Cl_2$, $[Zn\ en_2]Cl_2$
Acidotriammine	$[M^{n+}XA_3]Y_{n-1}$	$M^{2+} = Pt, Pd, \ldots; X = Cl^-, Br^-, SO_4^{2-};$ $A = NH_3, py,$	$[PtCl(NH_3)_3]Cl$; $[PtSO_4(NH_3)_3]$
Diacidodiammine	$[M^{n+}X_2A_2]^{n-2}$	$M^{2+} = Pt, Pd, Cu, Ni, Zn, Cd, Hg;$ $X = Cl^-, Br^-, CN^-, SCN^-, NO_2^-, \ldots$ $A = NH_3, py$	$[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]$, $[Pd(C_2O_4)(NH_3)_2]$, $[Cu(SCN)_2(NH_3)_2]$, $[Hg(SCN)_2(NH_3)_2]$, $[PtCl_2(NH_3)_2]$, $[NiCl_2(NH_3)_2]$, $[ZnCl_2(NH_3)_2]$, $[PdCl_2py_2]$, $[CdCl_2py_2]$, $[CuCl_2py_2]$,
Triacidomonoammine	$[M^{n+}X_3A]^{n-3}$	$M = Sb, Au; A = NH_3, py$	$[AuCl_3py]$, $[SbCl_3(NH_3)]$,
Tetraacidocombinații	$[M^{n+}X_4]^{n-4}$	$M^{2+} = Pt, Pd, Ni, Zn, Hg$ $M^{3+} = Au$ $X = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, NO_2^-$	$M_2^I[PtCl_4]$, $M_2^I[PdCl_4]$, $H[AuCl_4]$, $M_2^I[Pt(NO_2)_4]$, $M_2^I[Pd(NO_2)_4]$, $M_2^I[Hg(NO_2)_4]$, $M_2^I[Pt(CN)_4]$, $M_2^I[Pd(CN)_4]$, $M_2^I[Zn(CN)_4]$, $M_2^I[Ni(CN)_4]$, $M^I[Au(CN)_4]$, $M_2^I[Pt(SCN)_4]$, $M_2^I[Pt(C_2O_4)_2]$, $M_2^I[Ni(C_2O_4)_2]$,

— dintre clasele de combinaţii complexe cu număr de coordinare 6, cele mai cunoscute sînt: hexaamminele, monodiacidopentaamminele, diacidotetraamminele, triacidotriamminele, tetraacidodiamminele, pentaacidomonoamminele şi hexaacidocomplecşii (tabela 11—2);

— dintre clasele de combinaţii complexe cu număr de coordinare 4 menţionăm: tetraamminele, acidotriamminele, diacidodiamminele, triacidomonoamminele şi tetraacidocomplecşii (tabela 11—3).

11.7. REŢELE CRISTALINE ALE COMBINAŢIILOR COMPLEXE IONICE

Combinaţiile complexe ionice se caracterizează prin reţele cristaline conţinînd pe lîngă legăturile coordinative prezente în sfera ionilor complecşi, şi legături ionice între anionii şi cationii simpli sau complecşi ce alcătuiesc compuşii coordinativi.

11.7.1. REŢELELE COMBINAŢIILOR COMPLEXE CU NUMĂR DE COORDINARE 6

Reţeaua cea mai răspîndită este de tip antifluorită, în interiorul căreia ionii complecşi cu structură octaedrică ocupă colţurile unui cub şi centrele feţelor, constituind o reţea de cub cu feţe centrate, iar ionii simpli sînt dispuşi în colţurile unui cub mai mic situat în interiorul cubului mare (fig. 11—11).

În tabela 11—4 se dau exemple de complecşi cu reţele de tip antifluorită

O altă grupă de complecşi octaedrici, cristalizează în reţele asemănătoare antifluoritei, numai că ionii simpli sînt dispuşi atît după o simetrie cubică ocupînd colţurile cubului mic situat în interiorul celui mare, cît

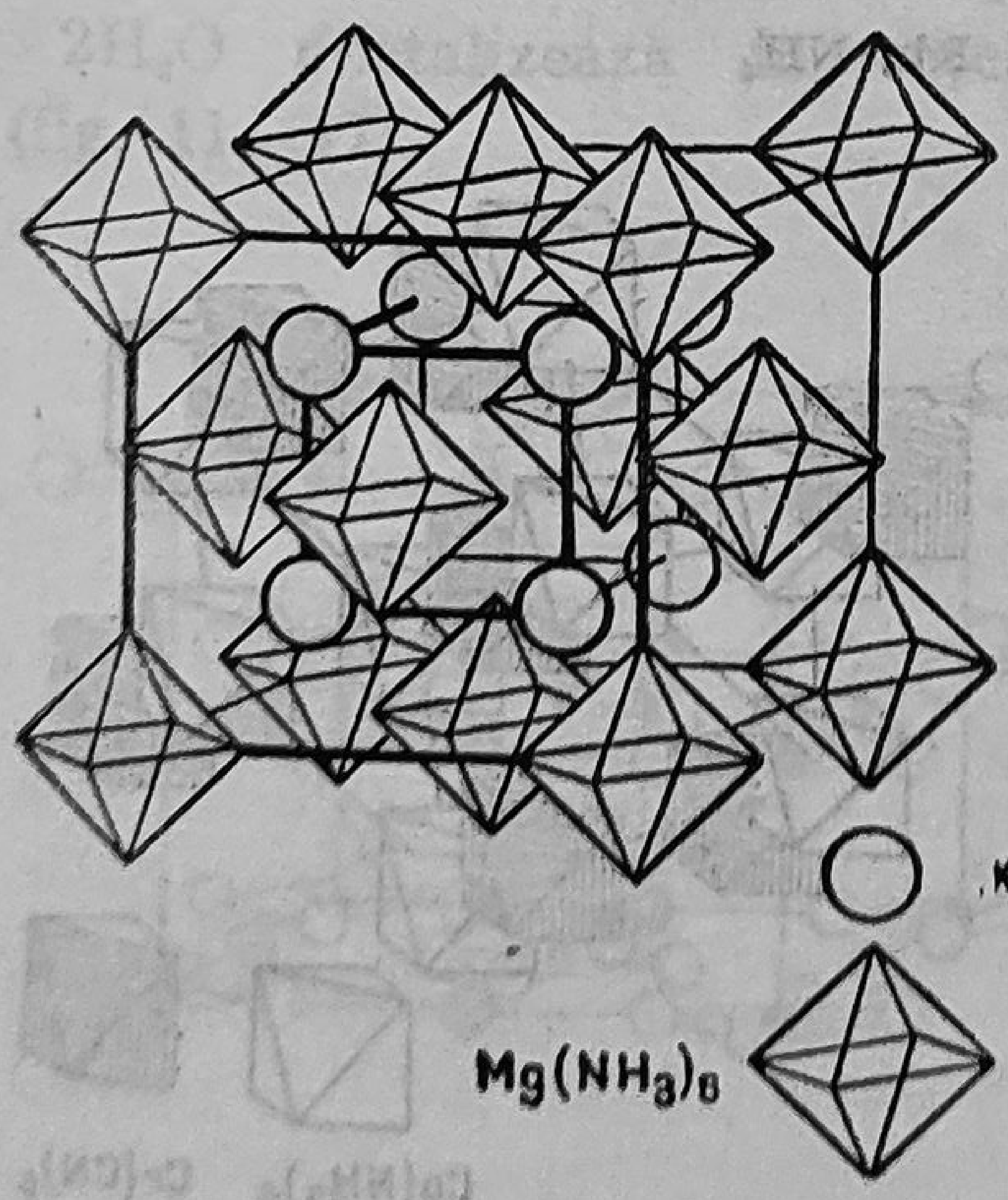


Fig. 11.11 Reţea de tip antifluorită conţinînd ioni complecşi octaedrici.

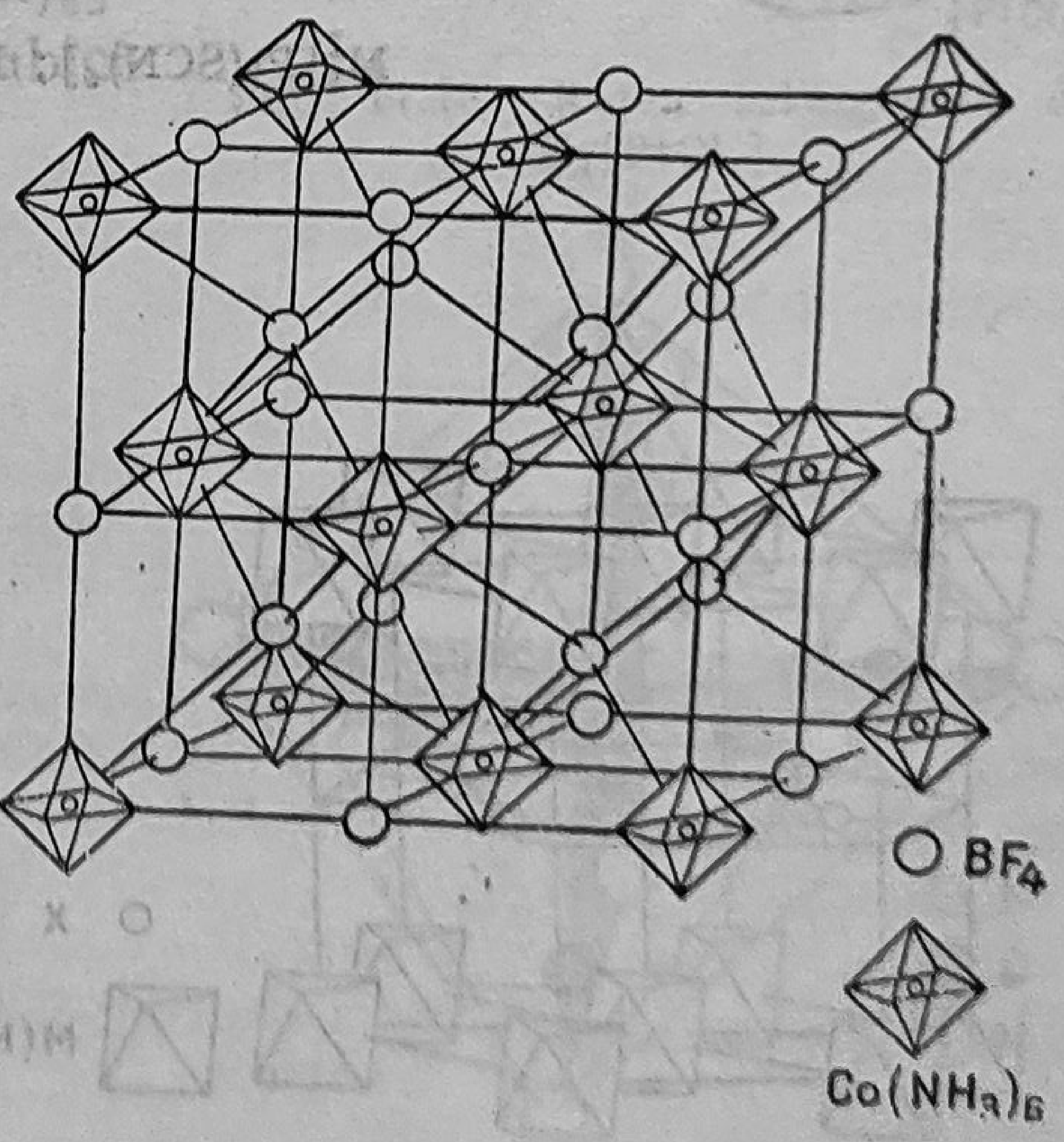


Fig. 11.12 Reţea cubică combinată conţinînd ioni complecşi octaedrici.

Tabela 11—4

Combinații complexe cu rețele de tip antifluorită

Clase de complecși	*Principalii reprezentanți*
Acido-complecși	$M^{I}_2[TiCl_6]$; $M^{I}_2[ZrCl_6]$; M^{I} = Rb, Cs $M^{I}_2[PdCl_6]$; $M^{I}_2[PtCl_6]$; M^{I} = K, Rb, Cs, NH_4, Tl $M^{II}_2[Ni(NO_2)_6]$; M^{II} = Sr, Ba, Pb $Cs_2[GeF_6]$; $M^{I}_2[SnCl_6]$; M^{I} = K, Rb, Cs, NH_4, Tl $M^{I}_2[PbCl_6]$; M^{I} = Rb, Cs, NH_4
Ammine complexe	$[M(NH_3)_6]X_2$; M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni ; X = Cl^-, Br^-, I^- $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$; $[Zn(NH_3)_6]I_2$; $[Cd(NH_3)_6]I_2$; $[M(NH_3)_6](ClO_4)_2$; M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd ; $[Co(NH_3)_6](PF_6)_2$; $[Ni(NH_3)_6](PF_6)_2$

şi în poziţii situate la mijlocul muchiilor cubului mare (fig. 11—12). Dintre complecşii cu astfel de reţele citām următorii :

$[Co(NH_3)_6]I_2$; $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$; $[Co(NH_3)_6](BF_4)_2$;

$[Co(NH_3)_6](BF_4)_3$; $[Ni(NH_3)_6](BF_4)_2$; $K_2Ca[Ni(NO_2)_6]$;

$K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$; $M^{I}_3[Rh(NO_2)_6]$; $M^{I}_3[Ir(NO_2)_6]$; M^{I} = K, Rb, Cs, NH_4, Tl ; $(NH_4)_3[AlF_6]$, etc.

Uneori combinaţiile complexe cu număr de coordinare 6, adoptă reţeaua hexagonală, în care ionii complecşi octaedrici, ocupă colţurile şi centrul bazelor hexagonale, iar ionii simpli, colţurile unui hexagon cu dimensiuni mai mici, situat în interior, la jumătatea distanţei dintre baze (fig. 11—13). De exemplu :

$$[M(H_2O)_6]X_2 ;\ M = Ca,\ Sr,\ Be ;\ X = Cl^-,\ Br^-,\ I^-$$

$$M^{I}_2[Pt(SCN)_6] ;\ M^{I} = K,\ Rb,\ NH_4$$

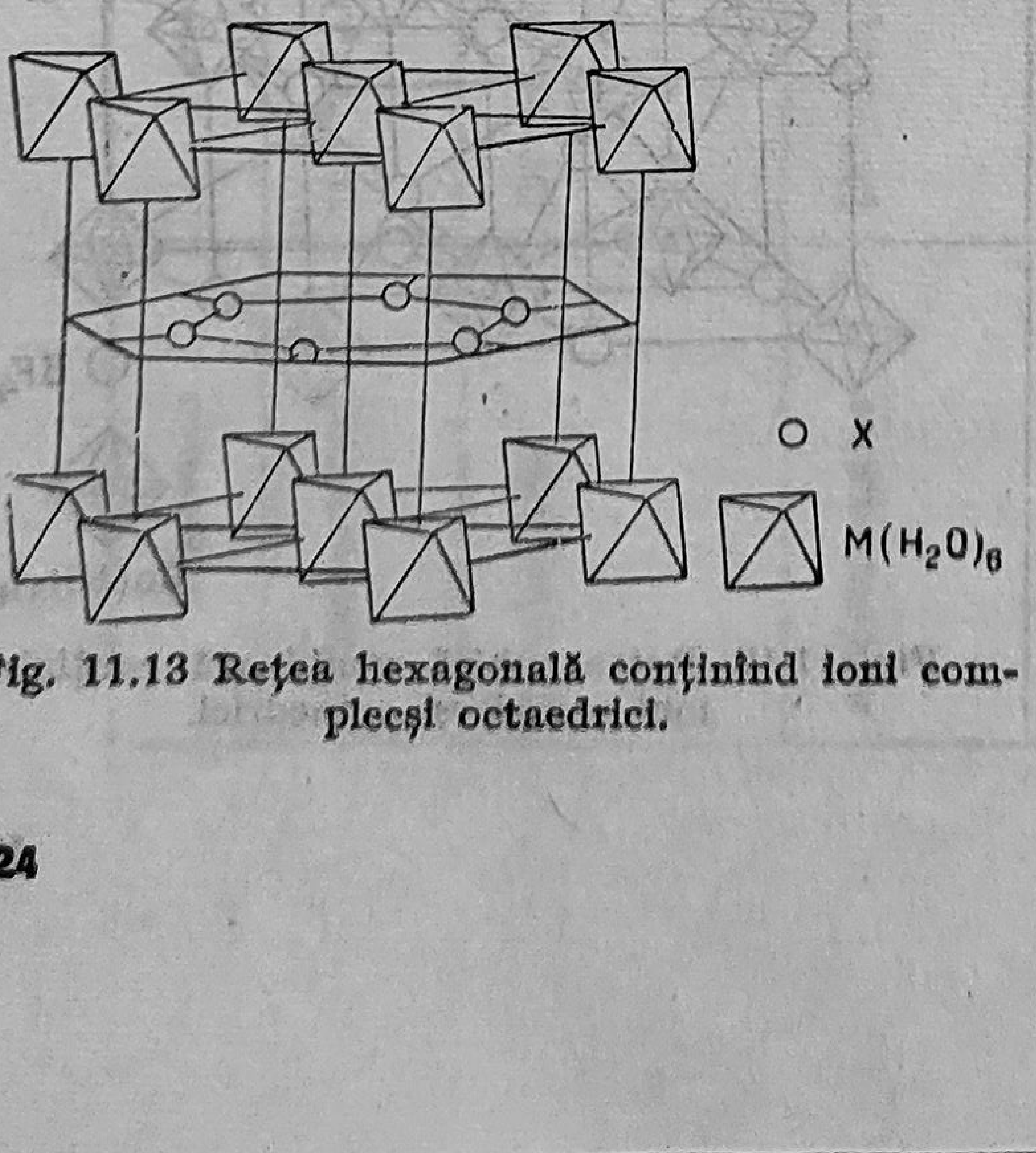


Fig. 11.13 Reţea hexagonală conţinînd ioni complecşi octaedrici.

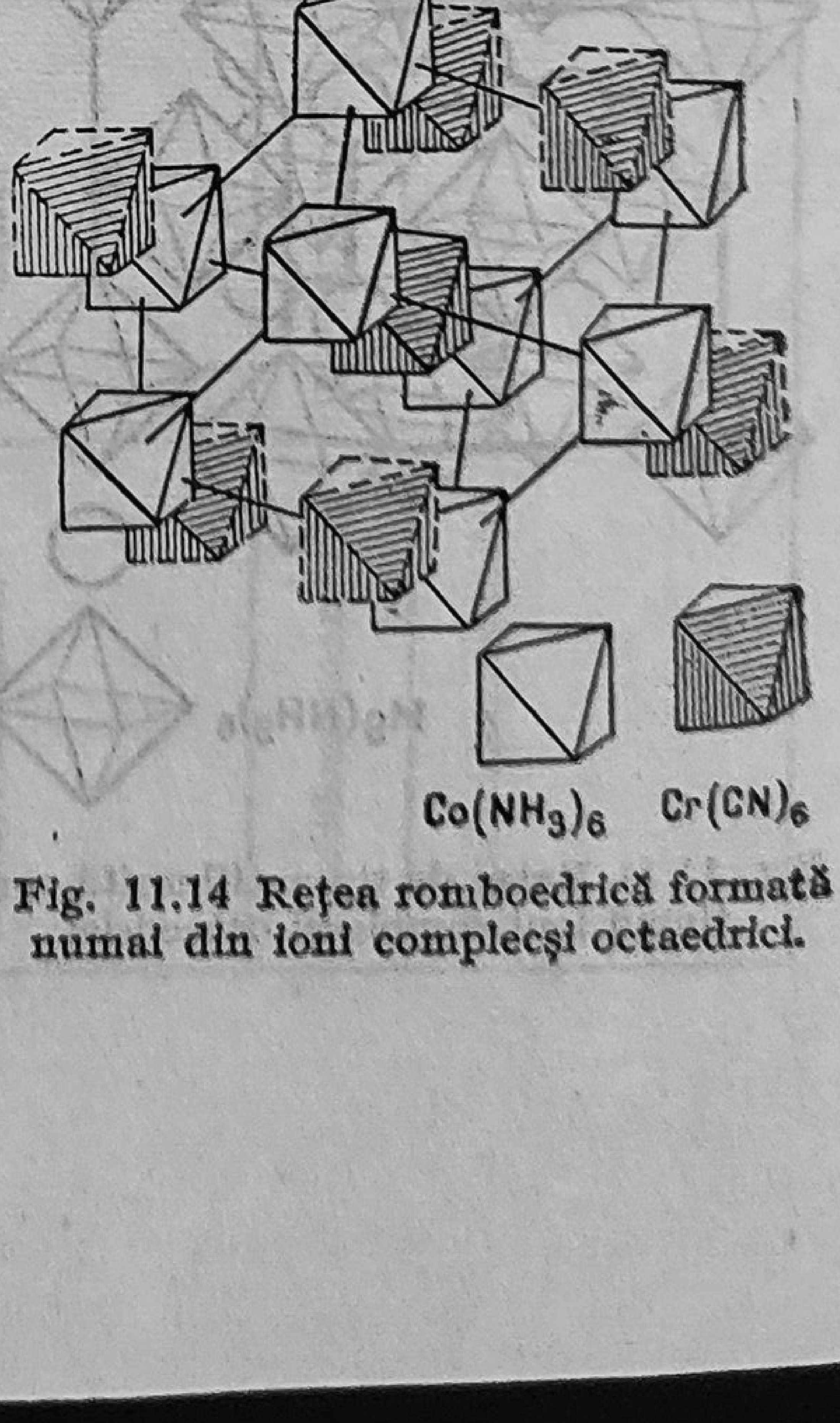


Fig. 11.14 Reţea romboedrică formată numai din ioni complecşi octaedrici.

Combinaţiilor complexe hexacoordinate avînd atît anionul cît şi cationul sub formă de ioni complecşi octaedrici, le este caracteristică reţeaua romboedrică. Într-o astfel de reţea, cîte o pereche de anioni şi cationi sub formă de octaedrii uniţi printr-un vîrf, ocupă fiecare colţ al unui romboedru (fig. 11—14).

Dintre complecşii cu această structură citām :

$[Co(NH_3)_6][Co(CN)_6]$; $[Co(NH_3)_5H_2O][Co(CN)_6)]$;

$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2][Co(CN)_6]$; $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$;

$[Co(NH_3)_5H_2O][Fe(CN)_6]$; $[Mg(H_2O)_6][TiF_6]$;

$[Zn(H_2O)_6][TiF_6]$; $[Zn(H_2O)_6][ZrF_6]$; $[M(H_2O)_6][SiF_6]$;

M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn.

11.7.2. REŢELELE COMBINAŢIILOR COMPLEXE CU NUMĂR DE COORDINARE 4

Reţeaua preferată de către combinaţiile complexe cu număr de coordinare 4, este reţeaua tetragonală, în care ionii complecşi cu structură plan-pătrată ocupă colţurile şi centrul feţelor celor două baze precum şi al unui plan situat la jumătatea distanţei dintre bazele prismei tetragonale. Ionii simpli, ocupă cele opt colţuri ale unei prisme tetragonale mai mici situate în interiorul celei mari (fig. 11—15 şi 11—16). De exemplu: $K_2[PdCl_4]$; $(NH_4)_2[PdCl_4]$; $K_2[PtCl_4]$; $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$, etc.

Combinaţiile complexe cu număr de coordinare 8, cum este cazul $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ cristalizează în reţele rombice (fig. 11—17).

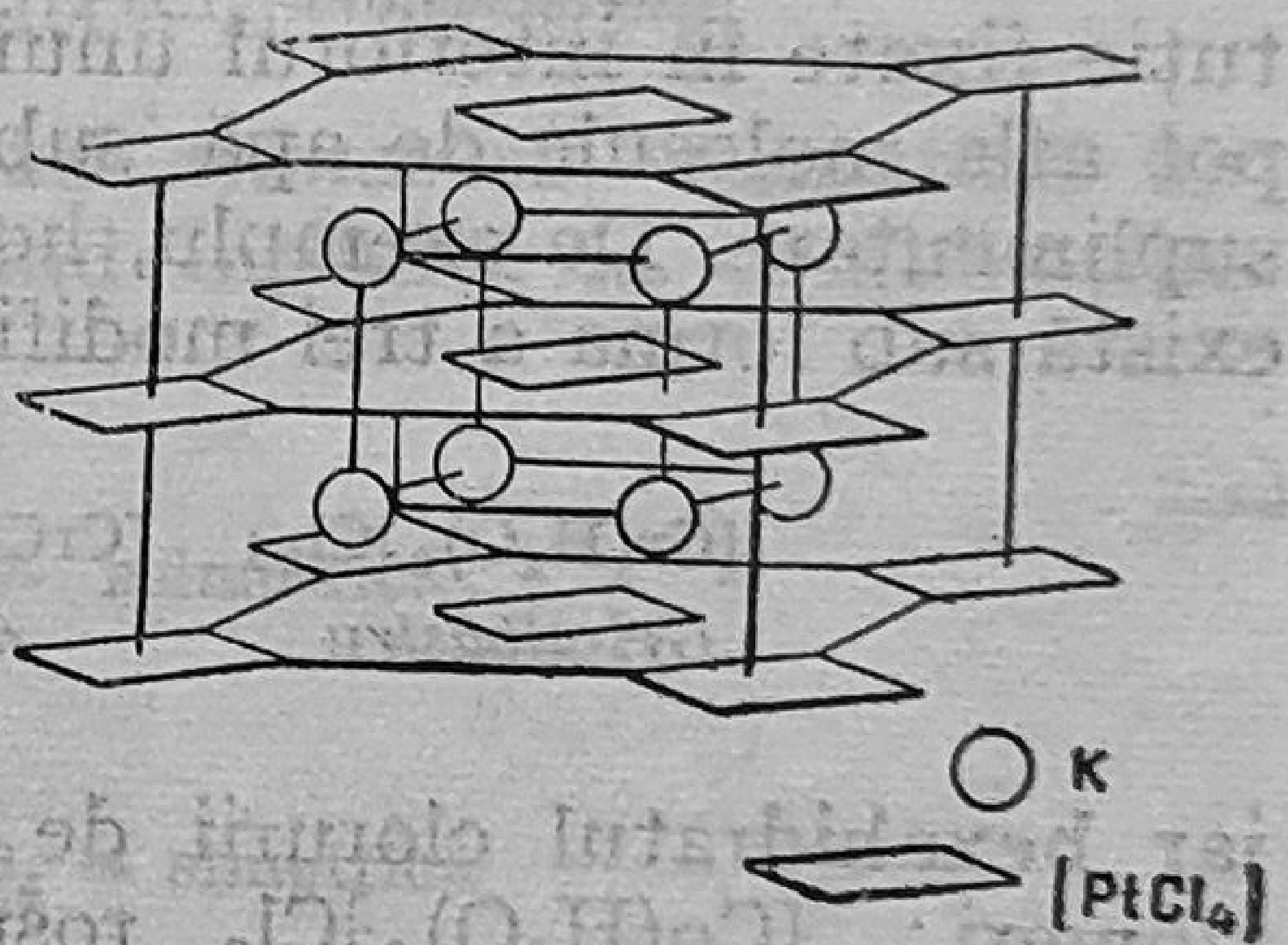


Fig. 11.15 Reţea tetragonală de $K_2[PtCl_4]$.

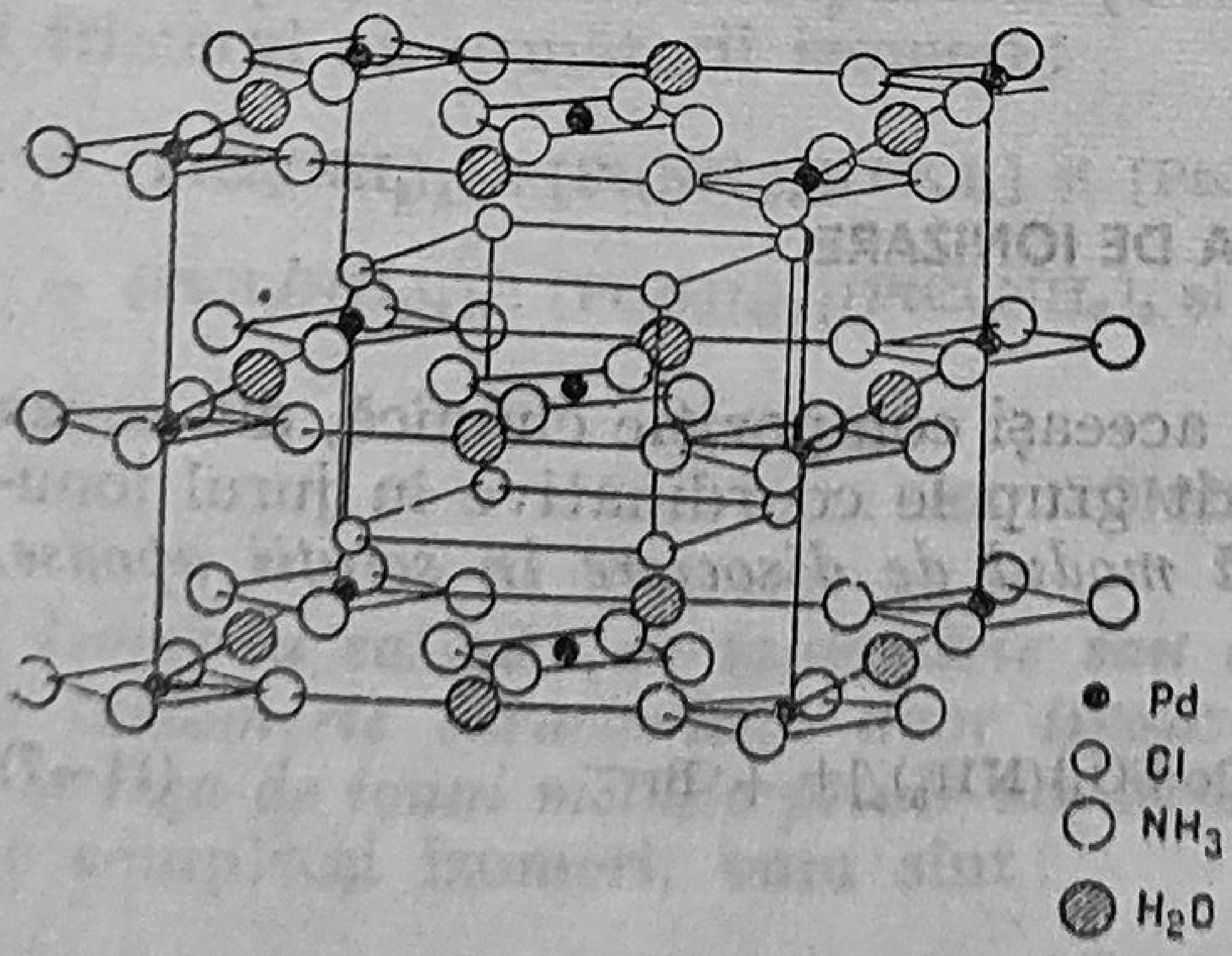


Fig. 11.16 Reţea tetragonală a $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$.

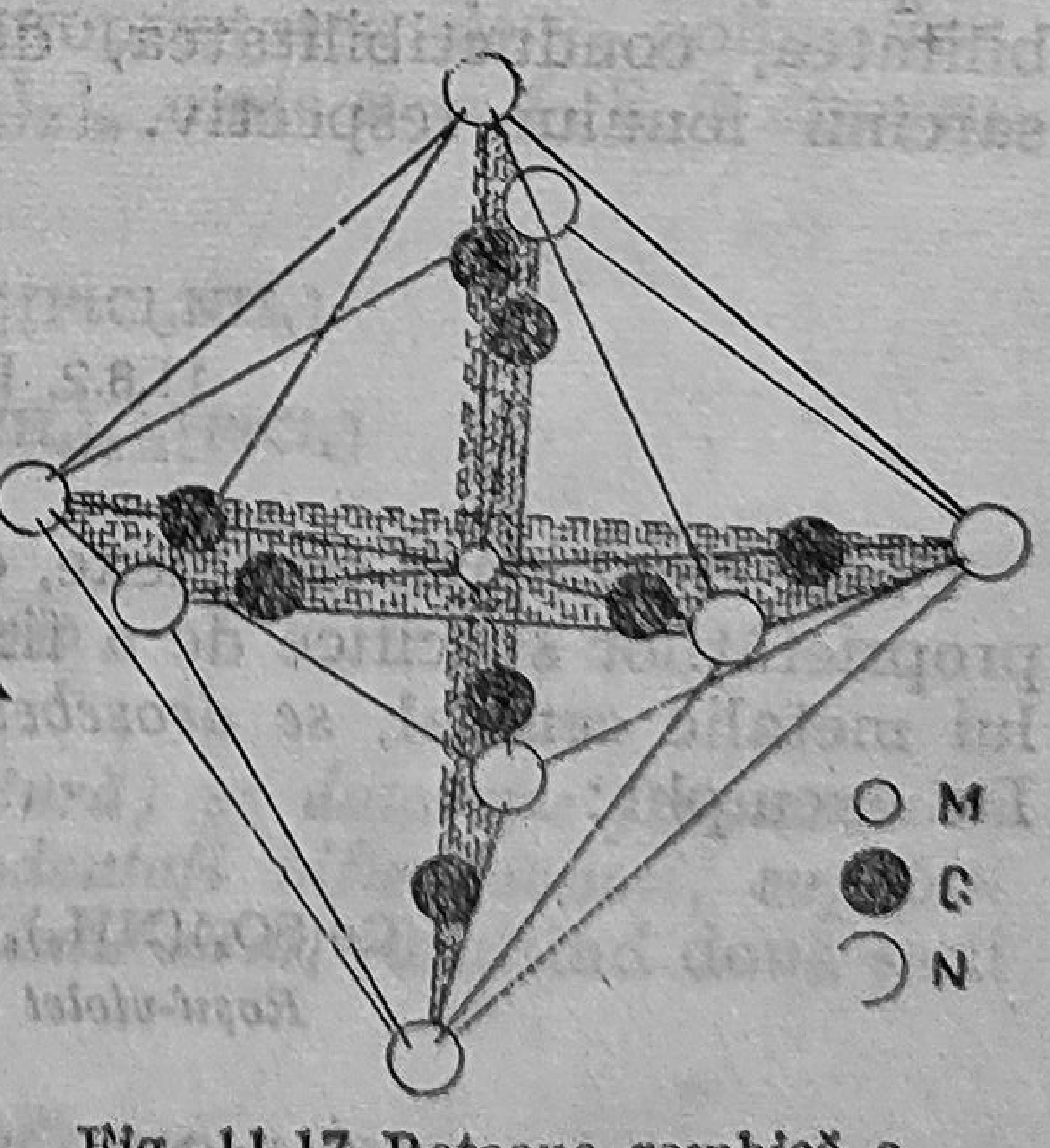


Fig. 11.17 Reţeaua rombică a $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$.

11.8. IZOMERIA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Izomeria este un fenomen specific unor combinații chimice, care *deși au aceeași compoziție moleculară se pot organiza în mai multe structuri chimice, caracterizate prin proprietăți fizice și chimice diferite.*

Izomeria combinațiilor complexe a putut fi explicată numai după ce Werner a elaborat teoria coordinației, în prezent fiind cunoscute mai multe tipuri de izomerii, unele specifice acestei clase și anume: *izomeria de hidratare, ionizare, salină, de coordinație, geometrică și optică.* Proprietățile caracteristice diferiților izomeri se mențin atît în soluție cît și în forme cristaline, mai ales în cazul combinațiilor complexe stabile din punct de vedere cinetic, cele labile formînd prin rearanjare, numai izomerul cel mai stabil.

11.8.1. IZOMERIA DE HIDRATARE SAU SOLVATARE

Izomerii de hidratare se deosebesc între ei după modul diferit de legare a moleculelor de apă conținute. Spre deosebire de moleculele de apă de constituție fixate în interiorul unui ion complex prin coordinare, în afara lui se pot afla molecule de apă sub formă de apă de cristalizare, hidratare sau suplimentare. De exemplu, hexahidratul clorurii de crom (III), $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ există sub forma a trei modificații:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$; $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot H_2O$

Gri-albastru — *Albastru-verzui* — *Verde*

iar hexahidratul clorurii de cobalt (II) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ sub forma a doi izomeri: $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ roșu și $[CoCl_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ albastru-violet. Înlocuirea uneia sau a mai multor molecule de apă din interiorul ionului complex, determină modificarea unor proprietăți cum sînt: culoarea, solubilitatea, conductibilitatea, disociația, cu schimbarea corespunzătoare a sarcinii ionului respectiv.

11.8.2. IZOMERIA DE IONIZARE

Unele combinații complexe, deși au aceeași compoziție chimică, din cauza proprietăților specifice de a fixa diferit grupele coordinative în jurul ionului metalic central, *se deosebesc după modul de disociere în soluții apoase.* De exemplu:

$$[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br \rightleftharpoons [Co(SO_4)(NH_3)_5]^{+} + Br^{-} \qquad (11-7)$$

Roșu-violet

$$[CoBr(NH_3)_5]SO_4 \rightleftharpoons [CoBr(NH_3)_5]^{2+} + SO_4^{2-} \qquad (11-8)$$

Violet-închis

Un alt exemplu interesant îl constituie următorii izomeri ai Pt:

$$[PtBr_2(NH_3)_4]Cl_2 \rightleftharpoons [PtBr_2(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^- \tag{11-9}$$

Galben

$$[PtCl_2(NH_3)_4]Br_2 \rightleftharpoons [PtCl_2(NH_3)_4]^{2+} + 2Br^- \tag{11-10}$$

Portocaliu

Izomerii de ionizare se pun în evidență prin reacții de dublu schimb sau pe baza unor proprietăți fizico-chimice cum sînt schimbarea de culoare, conductibilitatea și altele.

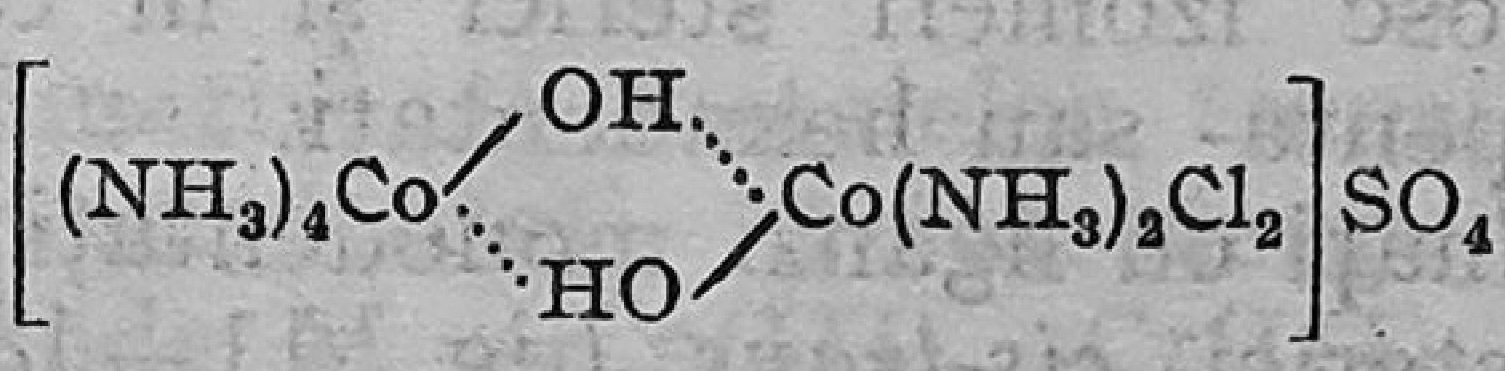
11.8.3. IZOMERIA DE COORDINARE

Izomeria de coordinare este caracteristică combinațiilor complexe alcătuite din anioni și cationi complecși și se datorește posibilității de schimbare a grupelor coordinative între acești ioni. În sferele de coordinare, ionii metalici centrali pot fi diferiți, identici în aceeași stare de oxidare sau identici, dar în stări de oxidare diferite:

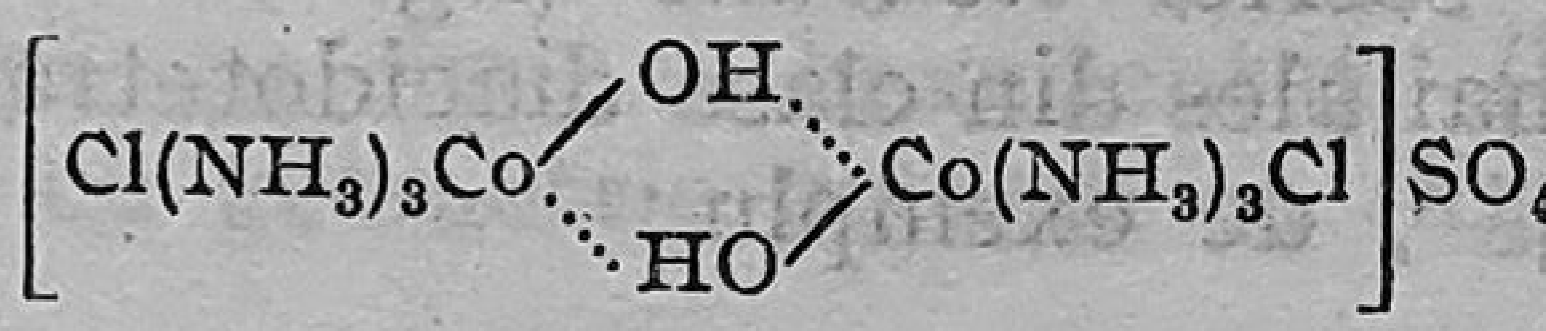
$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$-*galben-verzui*; $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$-*galben-deschis*

$[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$-*galben-verzui*; $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$-*violet-deschis.*

Izomeria coordinativă de poziție simetrică sau asimetrică, constituie un caz particular de izomerie de coordinare, fiind întîlnită la combinațiile complexe binucleare:



— asimetrică;



— simetrică

Polimeria de coordinare, este un alt caz particular de izomerie de coordinare, întîlnit la combinațiile complexe cu proprietatea de a polimeriza. De exemplu, în cazul compusului $[PtCl_2(NH_3)_2]_n$ unde $n = 1, 2, 3$ dimerul și trimerul au următorii izomeri:

— $[PtCl_2(NH_3)_2]_2$: $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ și $[PtCl(NH_3)_3][PtCl_3NH_3]$

— $[PtCl_2(NH_3)_2]_3$: $[Pt(NH_3)_4][PtCl_3NH_3]_2$ și $[PtCl(NH_3)_3]_2[PtCl_4]$

11.8.4. IZOMERIA SALINĂ

Izomeria salină (de tautomerie sau de legătură) se datorește fenomenului de tautomerie caracteristic unor liganzi monodentați bifuncționali, capabili a se lega de ionul metalic printr-un atom donor sau altul, rezultînd două serii de complecși izomeri, cum sînt:

$$H{-}C{\equiv}N \begin{cases} R{-}C{\equiv}N & \text{nitrili} \\ R{-}N{=}C & \text{izonitrili} \end{cases}$$

$$\text{HO}-\text{C}\equiv\text{N}\ \left\{\begin{array}{ll}\text{R}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N} & \text{cianați}\\ \text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O} & \text{izocianați}\end{array}\right.$$

$$\text{H}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}\ \left\{\begin{array}{ll}\text{R}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N} & \text{tiocianați}\\ \text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S} & \text{izotiocianați}\end{array}\right.$$

$$\text{H}-\text{NO}_2\ \left\{\begin{array}{ll}\text{R}-\text{NO}_2 & \text{nitroderivați}\\ \text{R}-\text{O}-\text{N}=\text{O} & \text{nitritoderivați}\end{array}\right.$$

Un exemplu interesant îl constituie nitro și nitritopentaammina de Co(III) ce pot conține ionul NO_2^- coordinat atît prin azot cît și prin oxigen:

$[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$ *galben* și $[Co(ONO)(NH_3)_5]Cl_2$ *roșu*

Dintre tio- și izotiocianați menționăm: $[Pd(SCN)_2(AsPh_3)_2]$ galben-orange și $[Pd(NCS)_2(AsPh_3)_2]$ galben. De asemenea, se mai cunosc complecși de Ir, Rh, Mn, etc. cum sînt: $[Ir(SCN)(NH_3)_5]^{2+}$ și $[Ir(NCS)(NH_3)_5]^{2+}$; $[Rh(SCN)(NH_3)_5]^{2+}$ și $[Rh(NCS)(NH_3)_5]^{2+}$ sau $[Mn(SCN)(CO)_5]$ și $[Mn(NCS)(CO)_5]$.

11.8.5. IZOMERIA STERICĂ SAU GEOMETRICĂ

Izomerii sterici se deosebesc între ei prin distribuția spațială diferită a liganzilor în sfera de coordinare.

Geometria octaedrică a complecșilor hexacoordinați, oferă mari posibilități mai ales pentru liganzii mono- și bidentați de a forma izomeri sterici. Într-un număr mai restrîns se cunosc izomeri sterici și în cazul complecșilor conținînd liganzi tri-, tetra-, penta- sau hexadentați.

Dintre compușii hexacoordinați cu liganzi monodentați cei mai susceptibili de a prezenta izomeri sterici *cis-trans* (fig. 11—18) sînt de tipul $[MA_4B_2]^{\pm n}$ sau $[MA_2B_4]^{\pm n}$ mai ales din clasa diacidotetraamminelor de formulă generală $[MX_2(NH_3)_4]^{\pm n}$, de exemplu:

— $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]NO_3$ — *cis*, galben-brun (flaveo-sare);

— $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]NO_3$ — *trans*, galben-portocaliu (croceo-sare);

— $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ — *cis*, violet (violeo-sare);

— $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ — *trans*, verde (prazeo-sare).

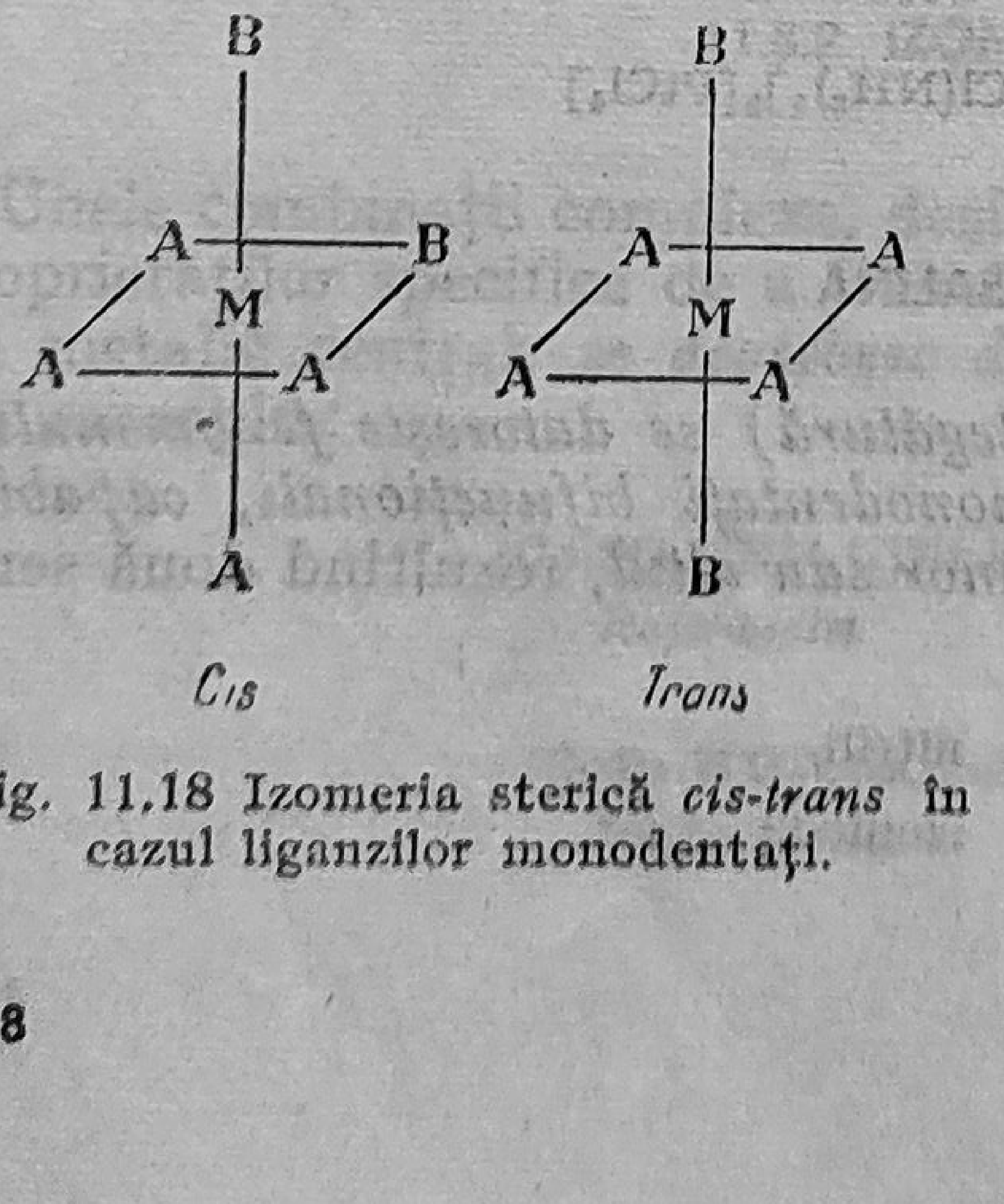


Fig. 11.18 Izomeria sterică *cis-trans* în cazul liganzilor monodentați.

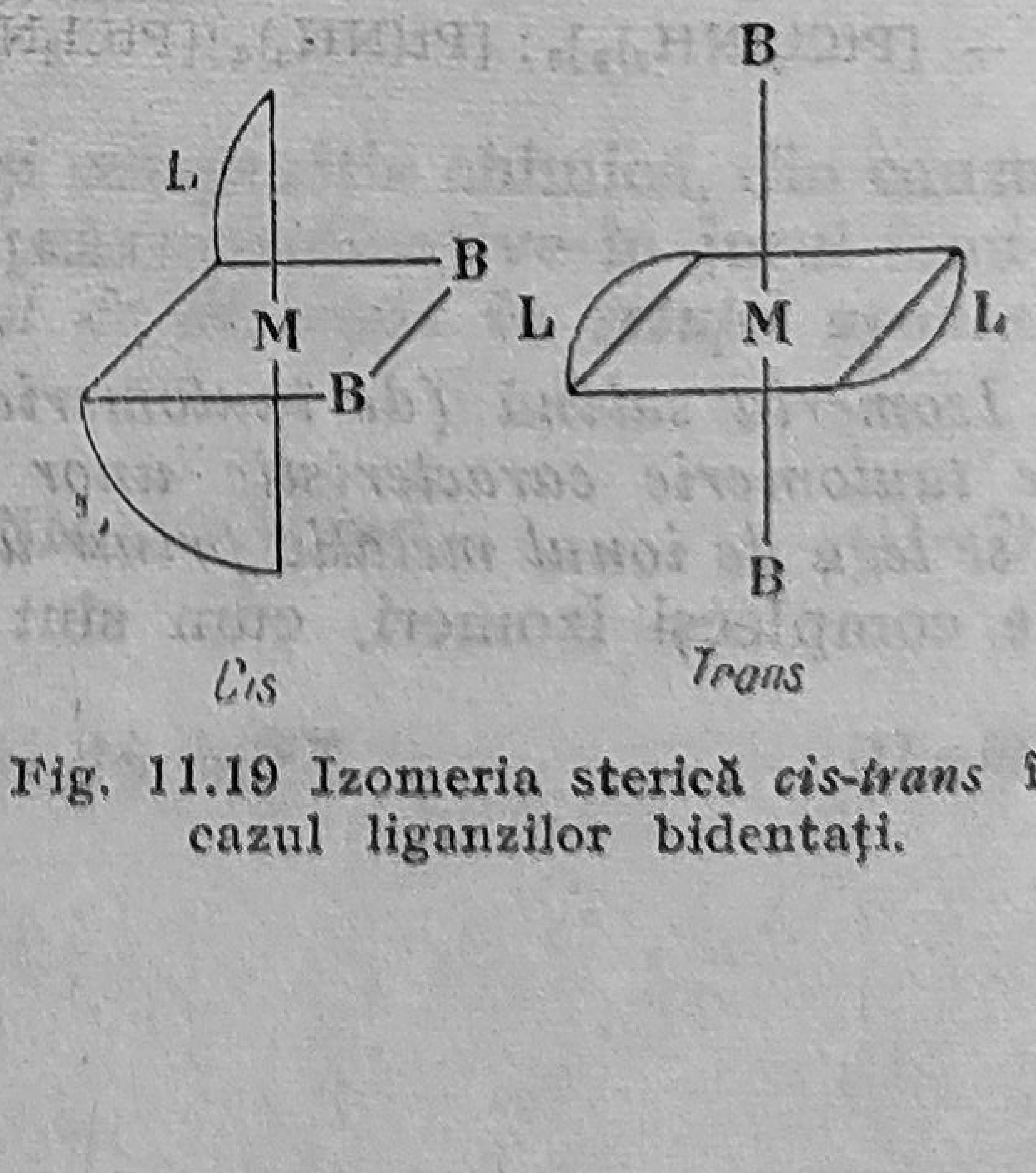


Fig. 11.19 Izomeria sterică *cis-trans* în cazul liganzilor bidentați.

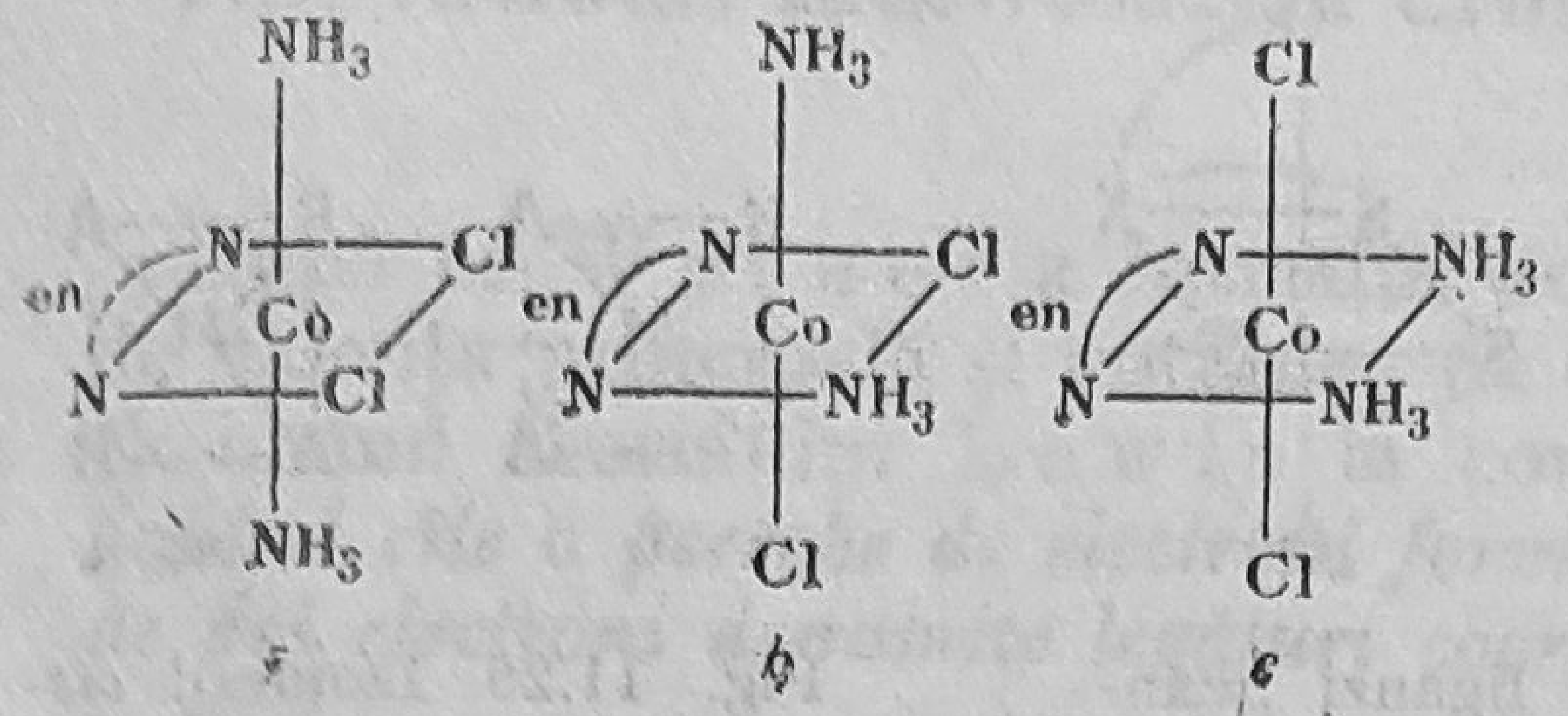


Fig. 11.20 Izomerii sterici ai complexului $[CoCl_2(NH_3)_2en]Cl$

a — *trans*-diammin *cis*-dicloro; *b* — *cis*-diammin *trans*-dicloro; *c* — *cis*-diammin *trans*-dicloro.

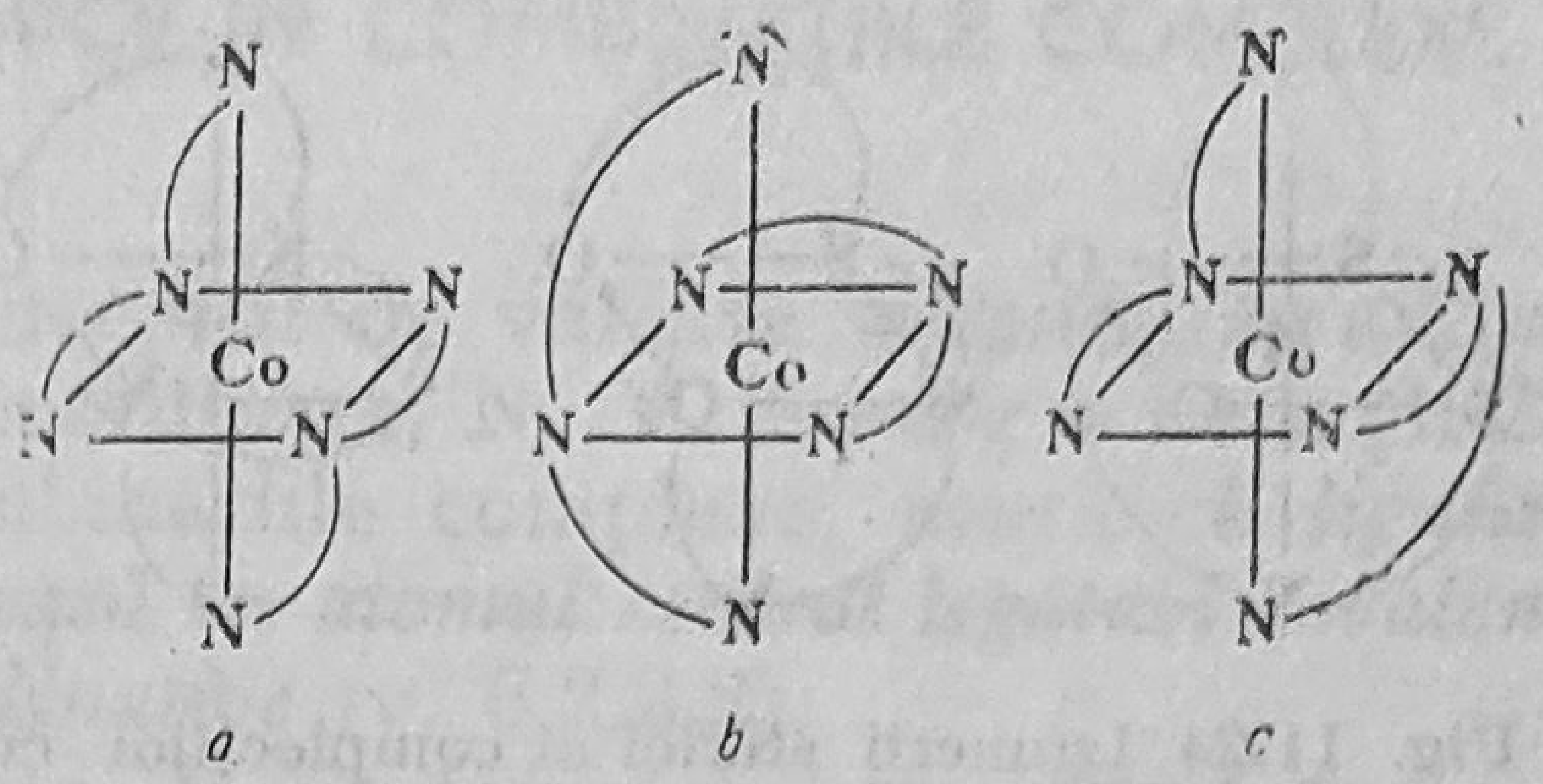


Fig. 11.21 Izomerii sterici ai complecşilor cu liganzi tridentaţi:

a — *trans* facial; *b* — *trans* meridial; *c* — *cis*.

Izomeria *cis-trans* este caracteristică şi complecşilor de tipul $[ML_2B_2]^{\pm n}$ (fig. 11—19) conţinînd doi liganzi bidentaţi, de exemplu: $[Co(NO_2)_2en_2]Cl$ -*cis*, galben-brun; $[Co(NO_2)_2en_2]Cl$ -*trans*, galben-portocaliu; $[CoCl_2en_2]Cl$ -*cis*, violet şi $[CoCl_2en_2]Cl$ -*trans*, verde. Dacă în structura unui ion complex se află un singur ligand bidentat (*L*), compuşilor corespunzători formulei generale: $[MLB_2C_2]^{\pm n}$, le sînt proprii trei izomeri sterici (fig. 11—20), cum este cazul $[CoCl_2(NH_3)_2en]X$.

De asemenea, prezintă cîte trei izomeri geometrici şi combinaţiile complexe de tipul $[ML_2]^{\pm n}$ avînd liganzii tridentaţi, ca de exemplu $[Co(dien)_2]^{3-}$ (fig. 11—21) precum şi combinaţiile complexe de tipul $[MLX_2]^{\pm n}$ conţinînd un ligand tetradentat cum sînt: $[CoCl_2(trien)]Cl$ şi $[RhCl_2(trien)]Cl$ (fig. 11—22).

Compuşii coordinativi ai metalelor tranziţionale alcătuiţi din ioni ce conţin liganzi pentadentaţi (tetraetilenpentaamina (tetren)) de tipul $[MX(tetren)]^{\pm n}$ unde M = Co(III), Cr(III), iar $X = Cl^-$, Br^-, NSC^-, precum şi compuşii cu liganzi hexadentaţi (bazele Schiff) formează cîte patru izomeri cu geometrie octaedrică (fig. 11—23 şi 11—24).

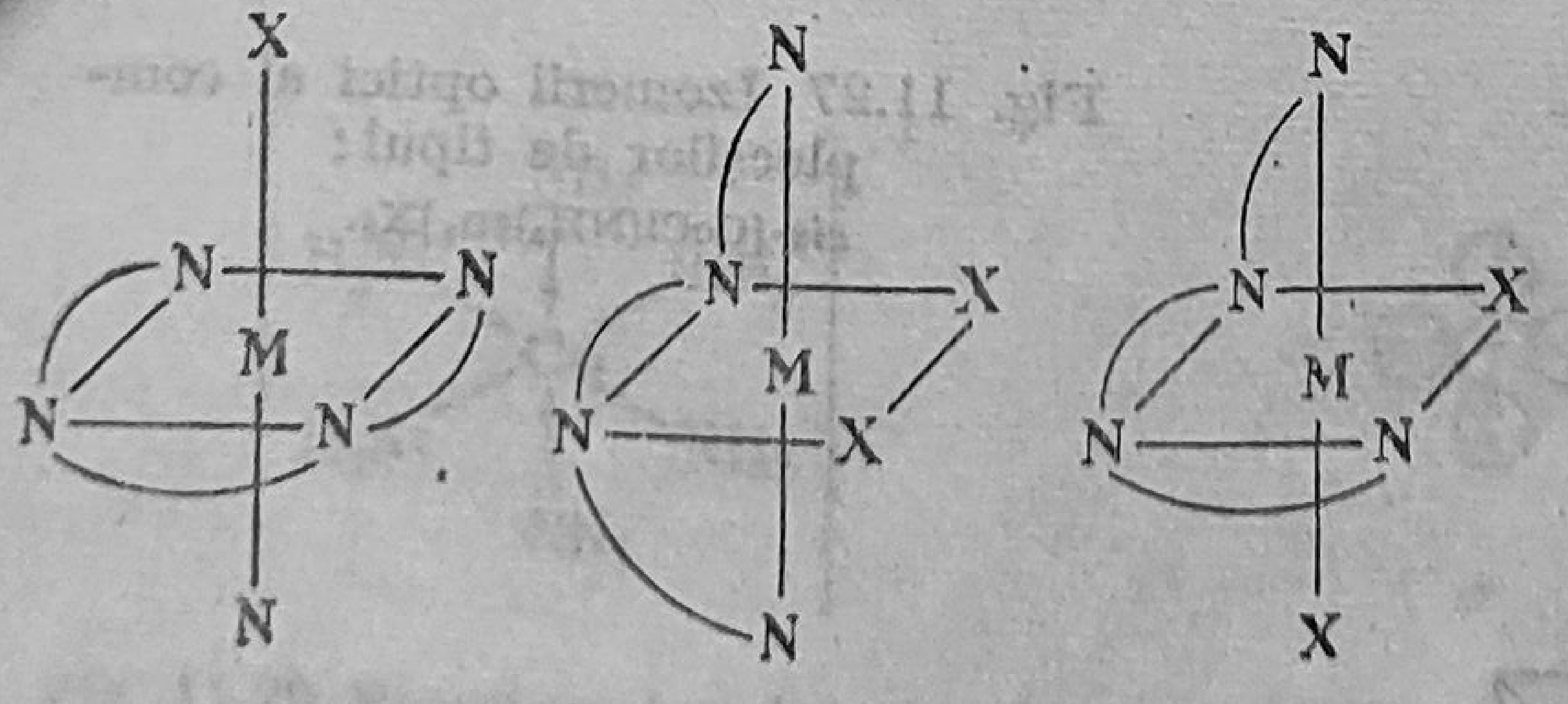


Fig. 11.22 Izomerii sterici ai complecşilor cu liganzi tetradentaţi.

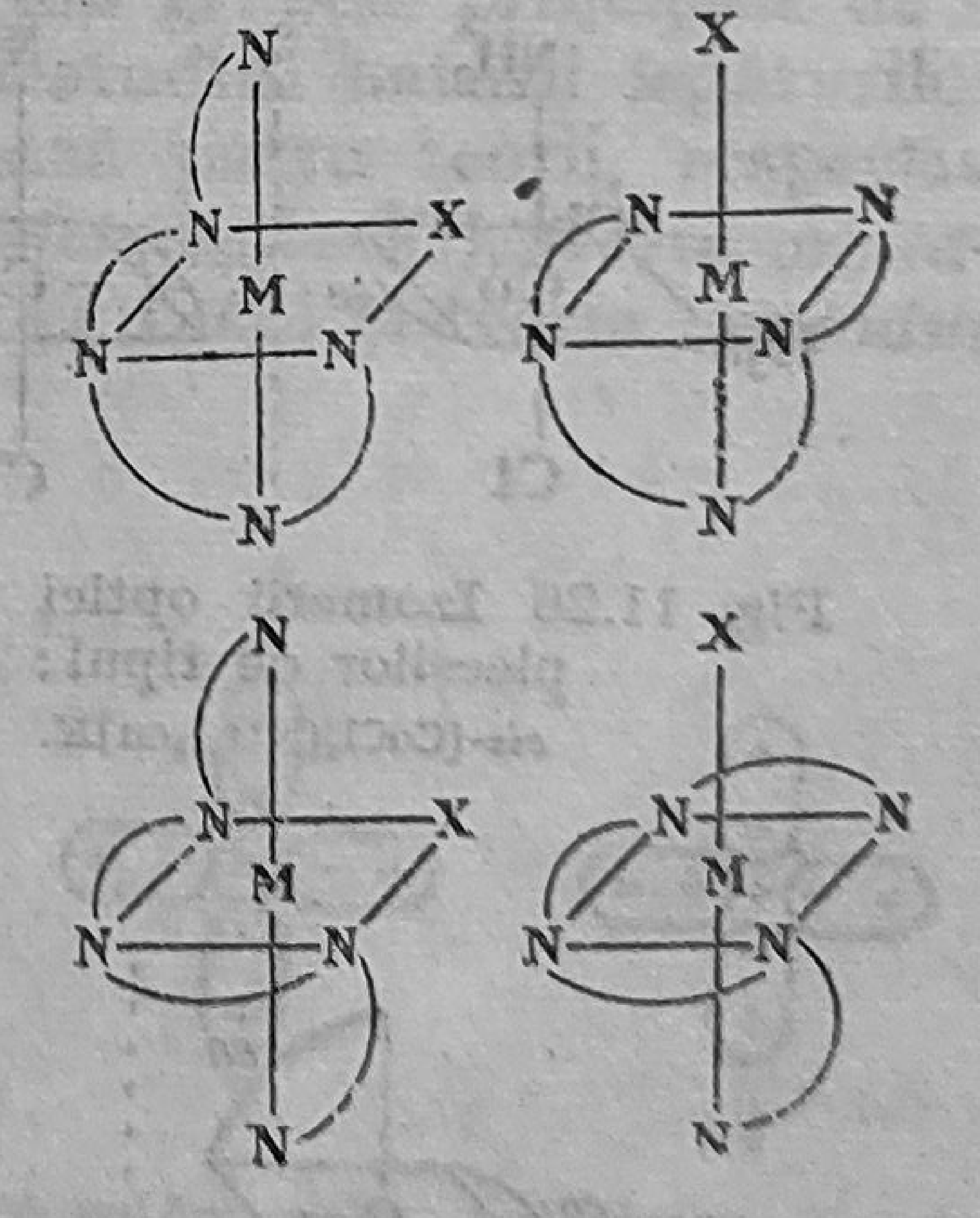


Fig. 11.23 Izomerii sterici ai complecşilor cu liganzi pentadentaţi.

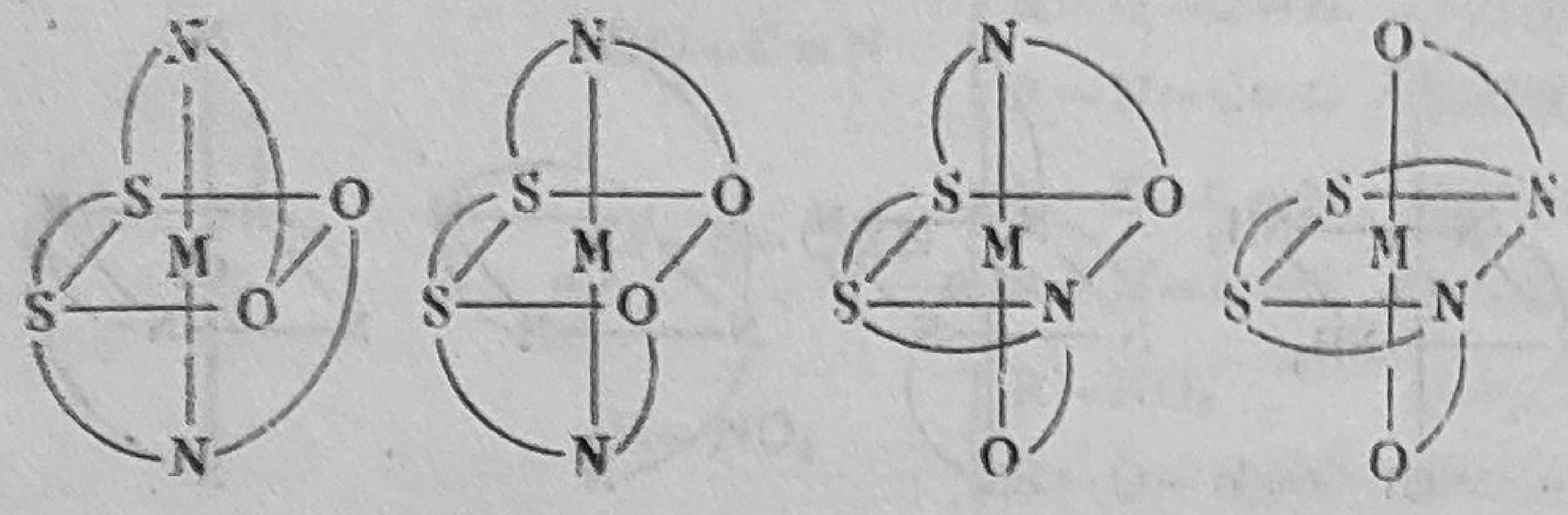


Fig. 11.24 Izomerii sterici ai complecșilor cu liganzi hexadentați.

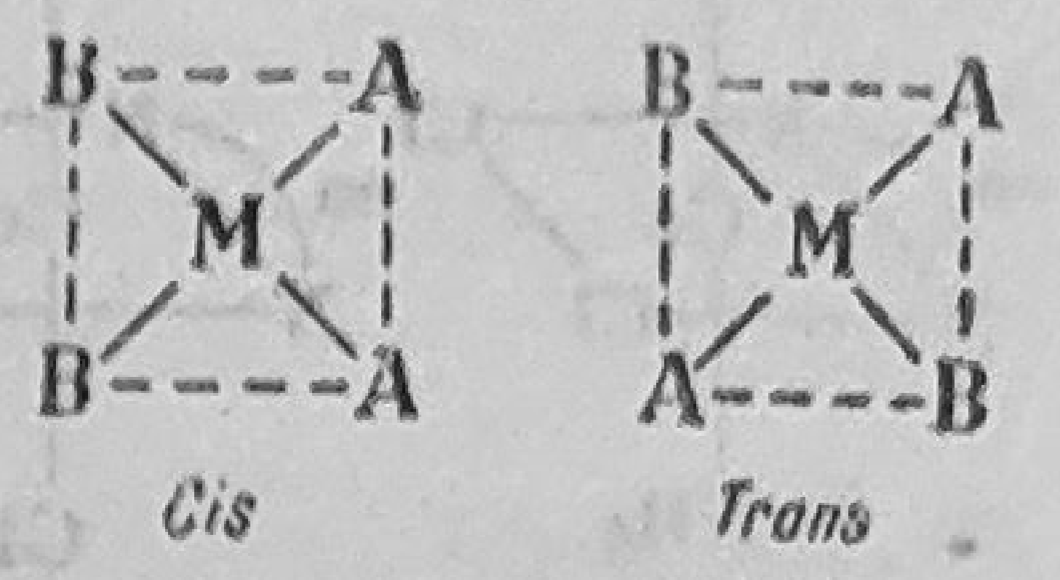


Fig. 11.25 Izomerii *cis*-*trans* la complecșii cu geometrie plan-pătrată.

Combinațiile complexe cu geometrie plan-pătrată de formulă generală $[MA_2B_2]^{\pm n}$ unde A și B sînt liganzi monodentați (molecule neutre sau radicali acizi), prezintă izomeri *cis-trans* (fig. 11—25) cum este cazul $[PtCl_2(NH_3)_2]$ -*cis*, galben-portocaliu și forma *trans*- galben-sulf.

11.8.6. IZOMERIA OPTICĂ

Izomerii hexacoordinați conținînd liganzi bidentați se pot scinda în antipozi optic activi cu proprietatea de a roti planul de polarizare al luminii la dreapta sau la stînga. În această categorie se înscriu izomerii *cis*- ai complecșilor *cis-trans* cu o grupă coordinativă ciclică în moleculă de genul $[CoCl_2(NH_3)_2en]X$ (fig. 11—26) precum și cei cu două grupe coordinative ciclice cum sînt $[CoClNH_3en_2]X_2$, $[Co(NO_2)_2en_2]X$, $[Co(NH_3)_2en_2]X_3$ și alții (fig. 11—27). Complecșii ce conțin trei liganzi coordinativ bidentați, deși nu formează izomeri *cis-trans*, se pot scinda în antipozi optic activi (fig. 11—28), cum este cazul la $[Coen_3]X_3$, $[Cr\ en_3]X_3$, etc.

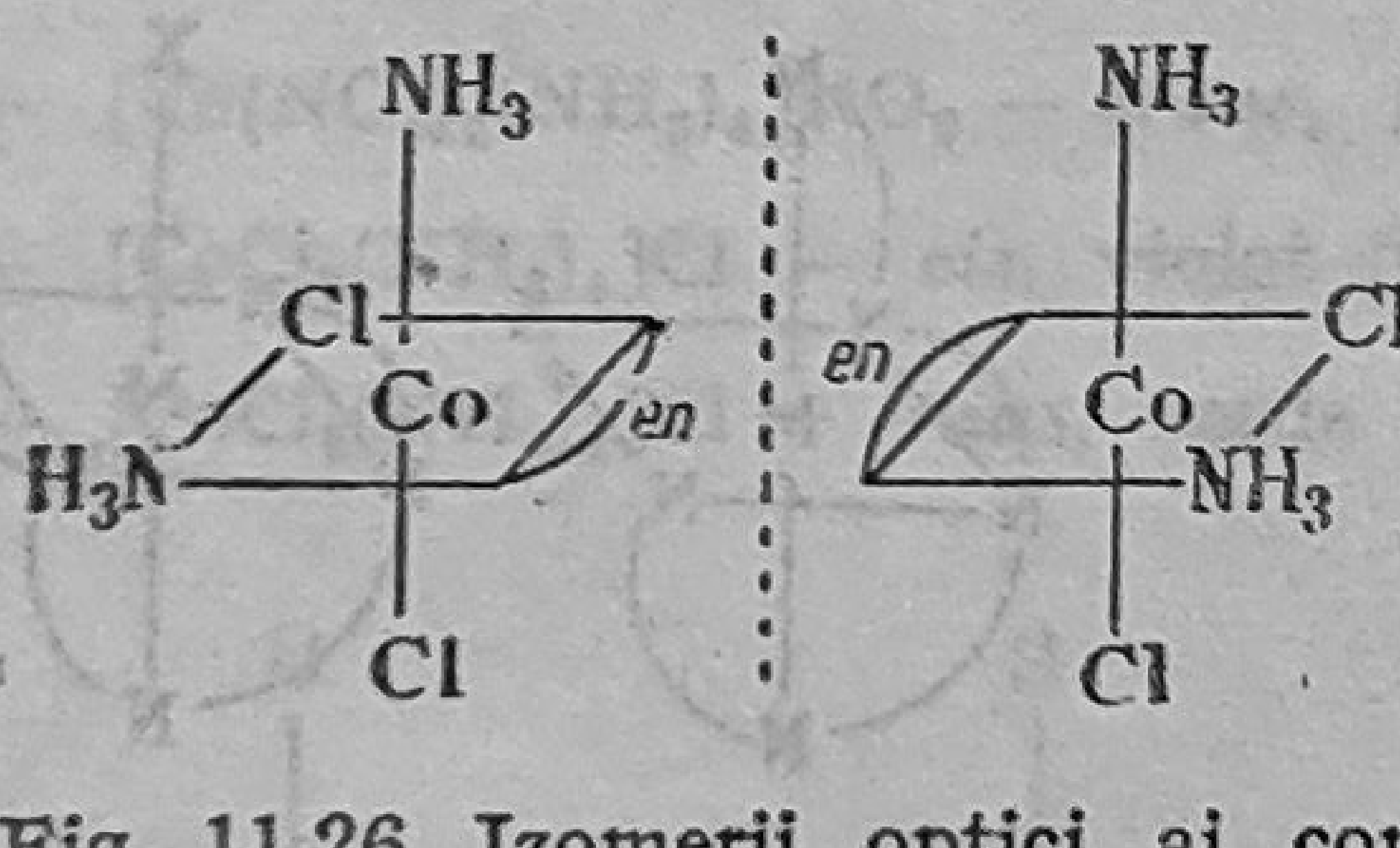


Fig. 11.26 Izomerii optici ai complecșilor de tipul: *cis*-$[CoCl_2(NH_3)_2en]X$.

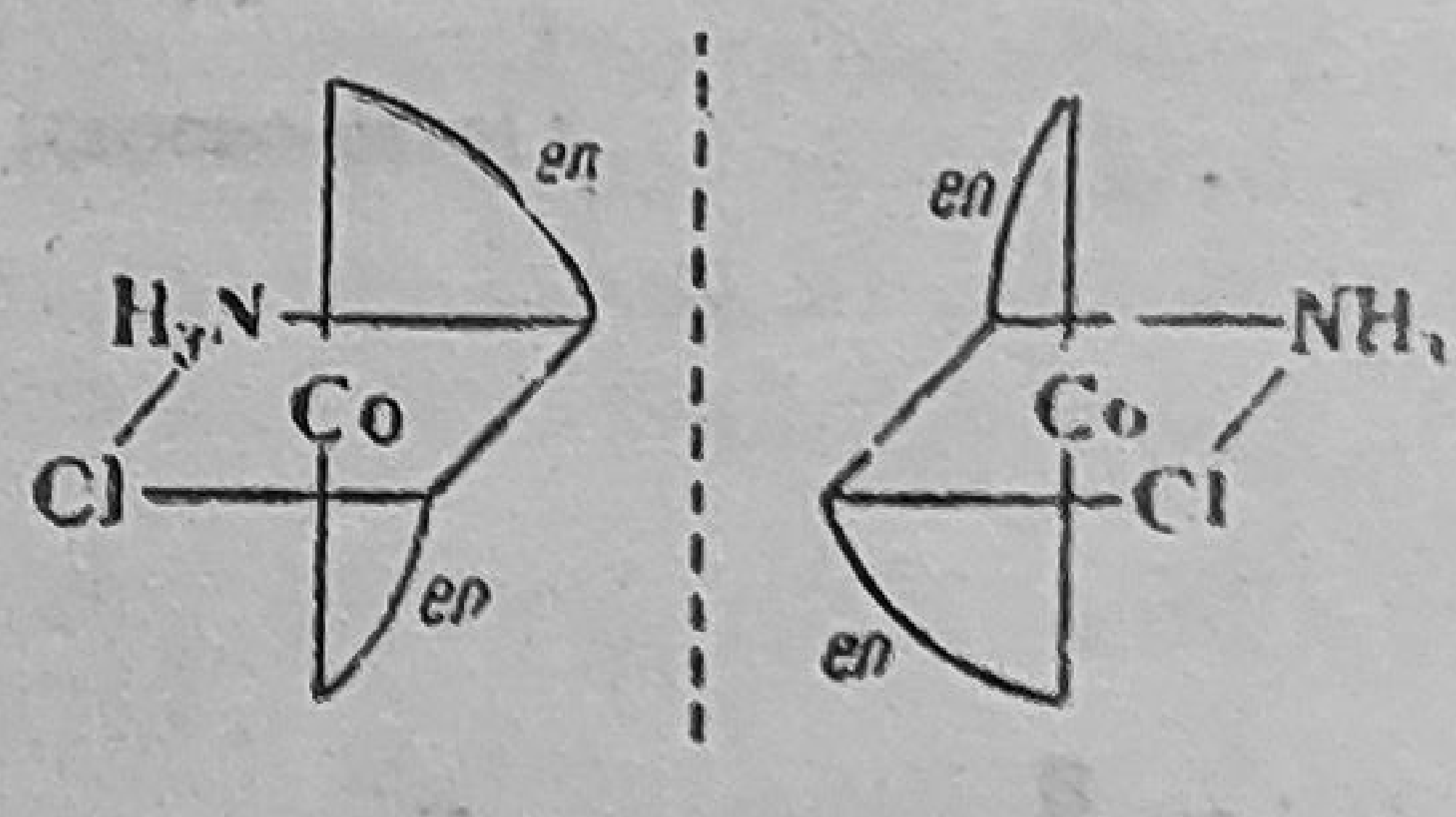


Fig. 11.27 Izomerii optici ai complecșilor de tipul: *cis*-$[CoCl(NH_3)en_2]X_2$.

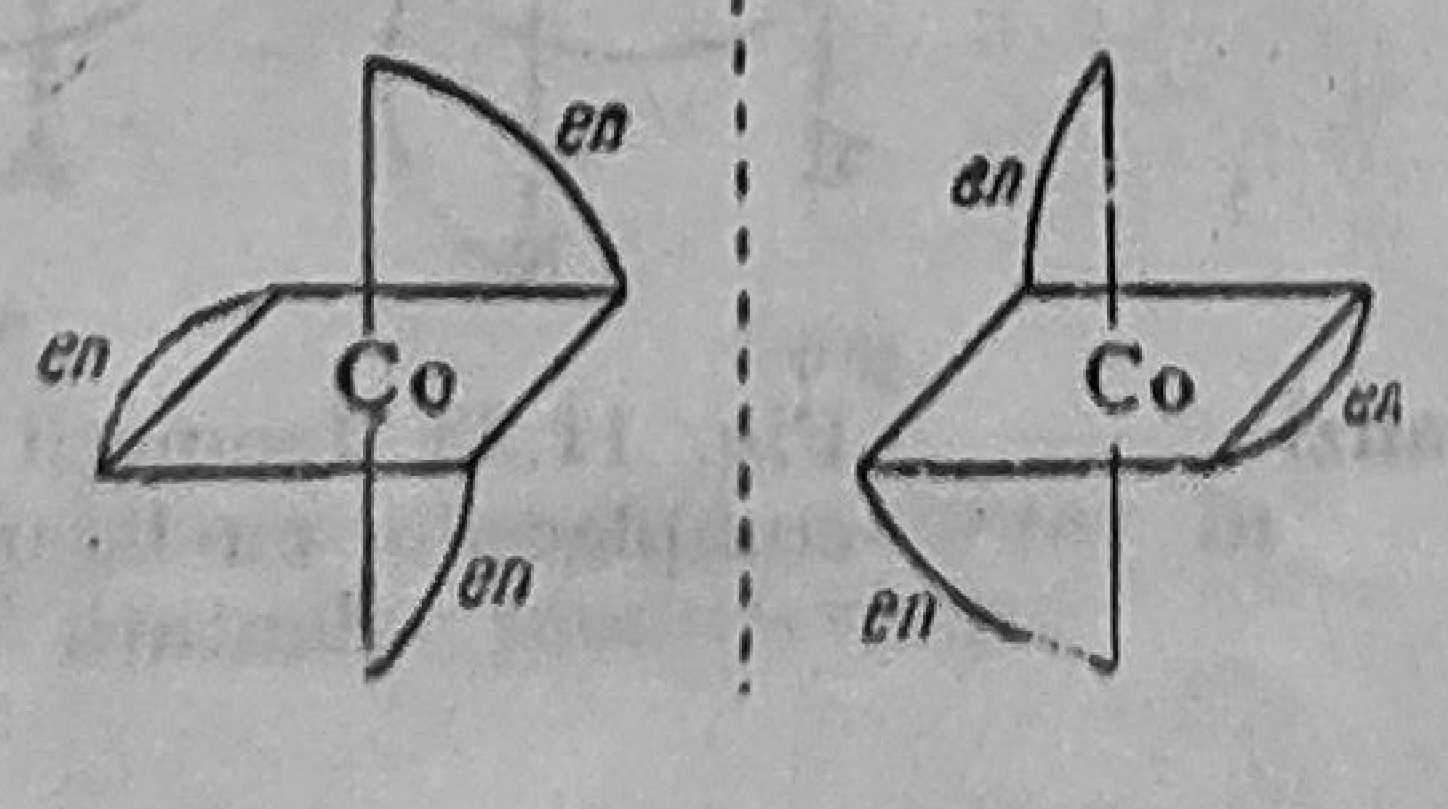


Fig. 11.28 Izomerii optici ai complecșilor de tipul: $[Co\ en_3]X_3$.

11.9. NATURA LEGĂTURILOR CHIMICE ÎN COMBINAŢIILE COMPLEXE

După ce Werner a introdus conceptul de valenţă secundară, alături de valenţa principală şi noţiunea de coordinare, N. V. Sidgwick (1923) extinzînd teoria lui Lewis la combinaţiile complexe, arată că *liganzii donînd cîte o pereche de electroni formează cu atomul central legături covalente de doi electroni denumite legături coordinative* (v. 6.2.2.2).

Pe baza acestor consideraţii, structura ionului complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ este redată de figura 11—29. După N. V. Sidgwick *ionii generatori de complecşi tind să accepte atîtea perechi de electroni de la donori pînă cînd numărul electronilor acceptaţi corespund configuraţiei gazului nobil următor în perioadă.* De exemplu:

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $Co^{3+} \rightarrow 24 + (2 \times 6) = 36$ $({}_{36}Kr)$

$[PtCl_6]^{2-}$ $Pt^{4+} \rightarrow 74 + (2 \times 6) = 86$ $({}_{86}Rn)$

Regula se aplică la un număr mare de complecşi stabili, fiind cunoscute şi unele excepţii:

$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ $Co^{2+} \rightarrow 25 + (2 \times 6) = 37$ $({}_{36}Kr)$

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ $Fe^{3+} \rightarrow 23 + (2 \times 6) = 35$ $({}_{36}Kr)$

K. Fajans şi ulterior B. V. Necrasov, studiind formarea combinaţiilor complexe *iau în considerare pe lîngă interacţiunea coulombiană şi interacţiunea datorită dipolmomentului propriu sau cel indus de liganzi, construind reprezentări prin polarizare* (fig. 11—30). Deoarece energia de polarizare reciprocă se adaugă la energia coulombiană, polarizarea întăreşte legătura coordinativă. Fenomenul de polarizare explică diferenţa dintre capacitatea elementelor tranziţionale şi a celor din grupele principale de a forma compuşi coordinativi. În prezent pentru studiul naturii legăturilor chimice în combinaţiile coordinative se utilizează patru teorii, respectiv metode mecanic cuantice: *teoria legăturilor de valenţă* (*L. V.*), *teoria orbitalilor moleculari* (*O. M.*), *teoria cîmpului cristalin* (*T.C.C.*) şi teoria *cîmpului liganzilor* (*T.C.L.*).

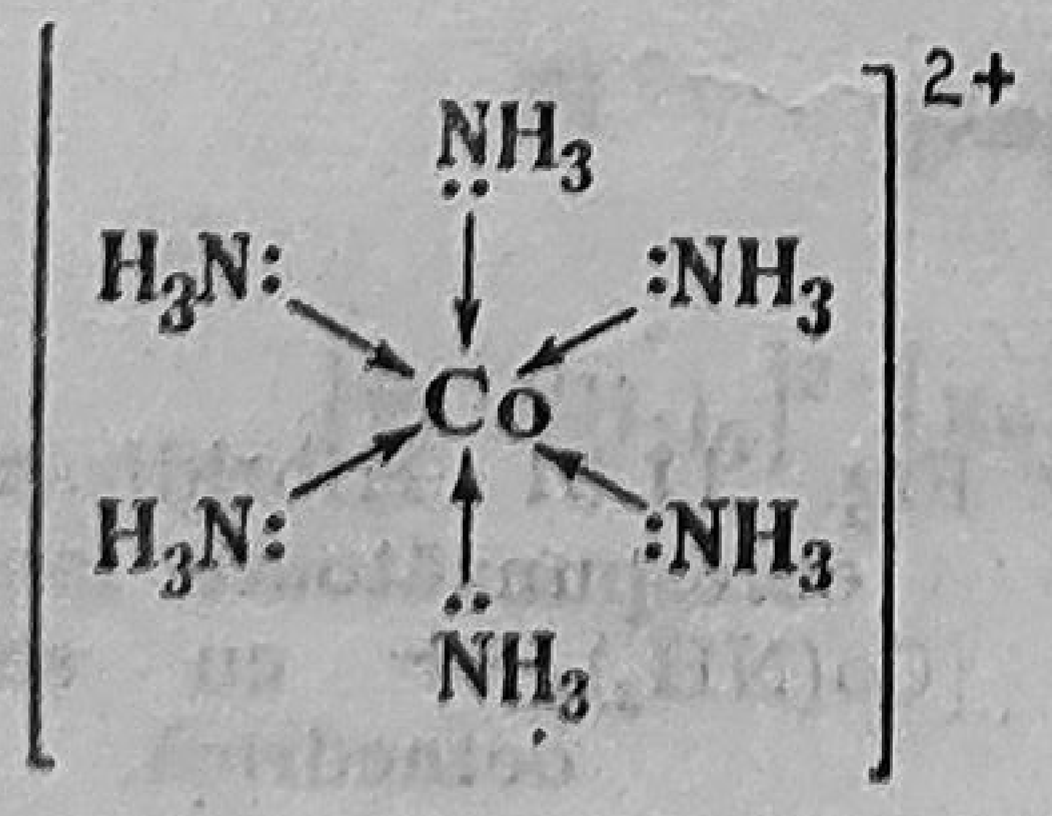


Fig. 11.29 Structura ionului complex $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, după Sidgwich.

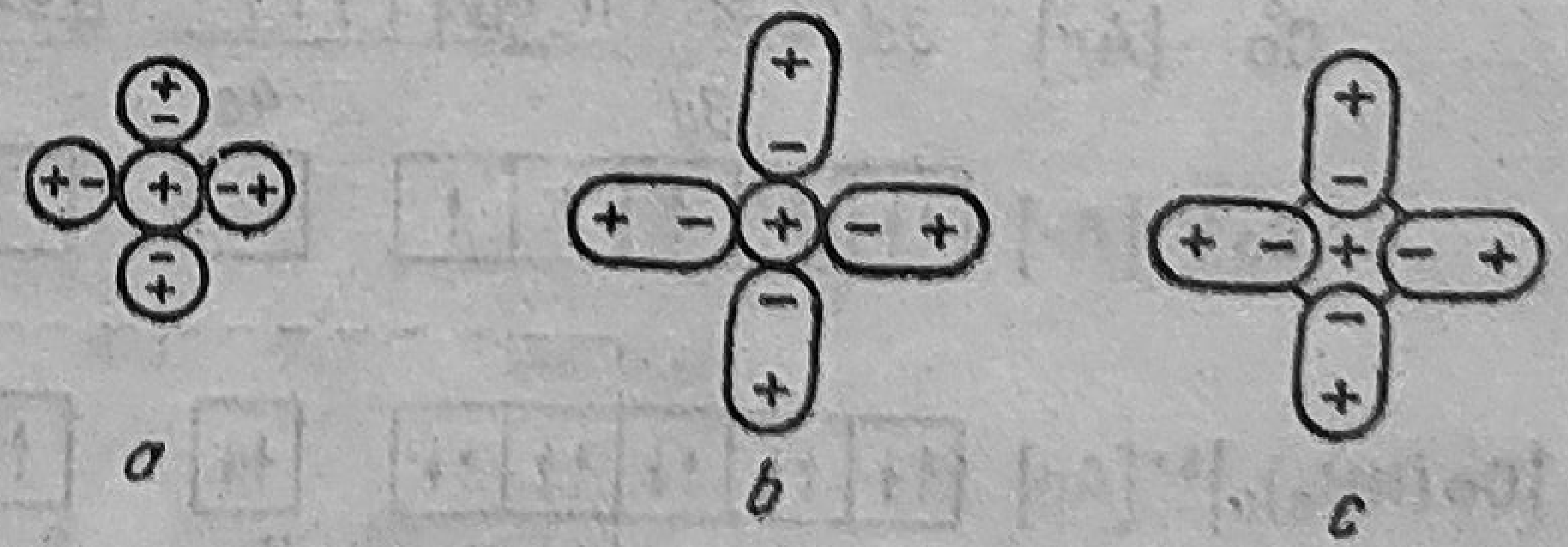


Fig. 11.30 Reprezentări prin polarizare, după B. V. Necrasov:

a — în lipsa polarizării; *b* — polarizarea liganzilor; *c* — polarizarea cationului formator de complex şi a liganzilor.

11.9.1. METODA LEGĂTURII DE VALENŢĂ APLICATĂ LA COMPLECŞI

Metoda legăturii de valenţă dezvoltată de Linus Pauling (1931) a constituit prima metodă mecanic cuantică utilizată în chimia coordinativă, asupra căreia a exercitat un rol deosebit. Deşi multe din proprietăţile complecşilor sînt greu de explicaţ prin metoda *L.V.*, cum ar fi spectrele de absorbţie, unele proprietăţi magnetice şi stereochimice, ea rămîne metoda cea mai indicată pentru tratarea legăturii metal-ligand. De altfel, multe din concluziile ei cum sînt: ideea despre hibridizarea orbitalilor atomici, caracterul donor-acceptor al legăturii metal-ligand, posibilitatea formării de legături π, se regăsesc şi în celelalte teorii.

Metoda L.V. se bazează pe faptul că într-o combinaţie complexă legătura metal-donor este o legătură localizată de doi electroni de tip Heitler-London, *iar numărul acestor legături corespunde cu numărul de coordinare al atomului central din complex. Originea covalenţelor şi configuraţiile spaţiale sînt explicate de teoria hibridizării orbitalilor atomici* (v. 6.2.2.). *Într-un complex, toţi liganzii sînt legaţi la fel de atomul (ionul) central şi ocupă poziţii echivalente din punct de vedere geometric.* Totodată, *fiecare orbital hibrid acceptă o pereche de electroni de la un ligand, formînd cu fiecare ligand cîte o legătură de valenţă σ. Spre deosebire de legăturile σ obişnuite din alte combinaţii, în cazul complecşilor, legăturile σ sînt legături de tip donor-acceptor.* Semnificaţia acestei legături constă în faptul că ligandul care aduce electronii de legătură este *donorul*, iar atomul (ionul) central este *acceptorul*. Metalele tranziţionale pe lîngă legăturile de valenţă simple σ, pot forma şi legături multiple π. În cazul în care ionul metalic central este donorul, iar ligandul acceptorul de electroni, legătura se numeşte π-dativă. Fără ajutorul ei nu s-ar putea explica stabilitatea de exemplu a metal-carbonililor.

11.9.1.1. HIBRIDIZAREA OCTAEDRICĂ

Cea mai frecventă *hibridizare octaedrică este de tip d^2sp^3 şi ea se realizează prin participarea a doi orbitali $(n-1)d$ vacanţi, ai unui orbital ns şi a trei obritali np ai generatorului de complex. Cei şase orbitali echivalenţi rezultaţi în urma hibridizării se orientează către cele şase vîrfuri ale unui octaedru regulat, căruia îi corespunde numărul de coordinare şase* (fig. 11—1 *a*). *Pentru ca un atom sau ion să formeze combinaţii coordinative, trebuie să dispună de un număr de orbitali vacanţi, echivalent cu numărul liganzilor.* Numai

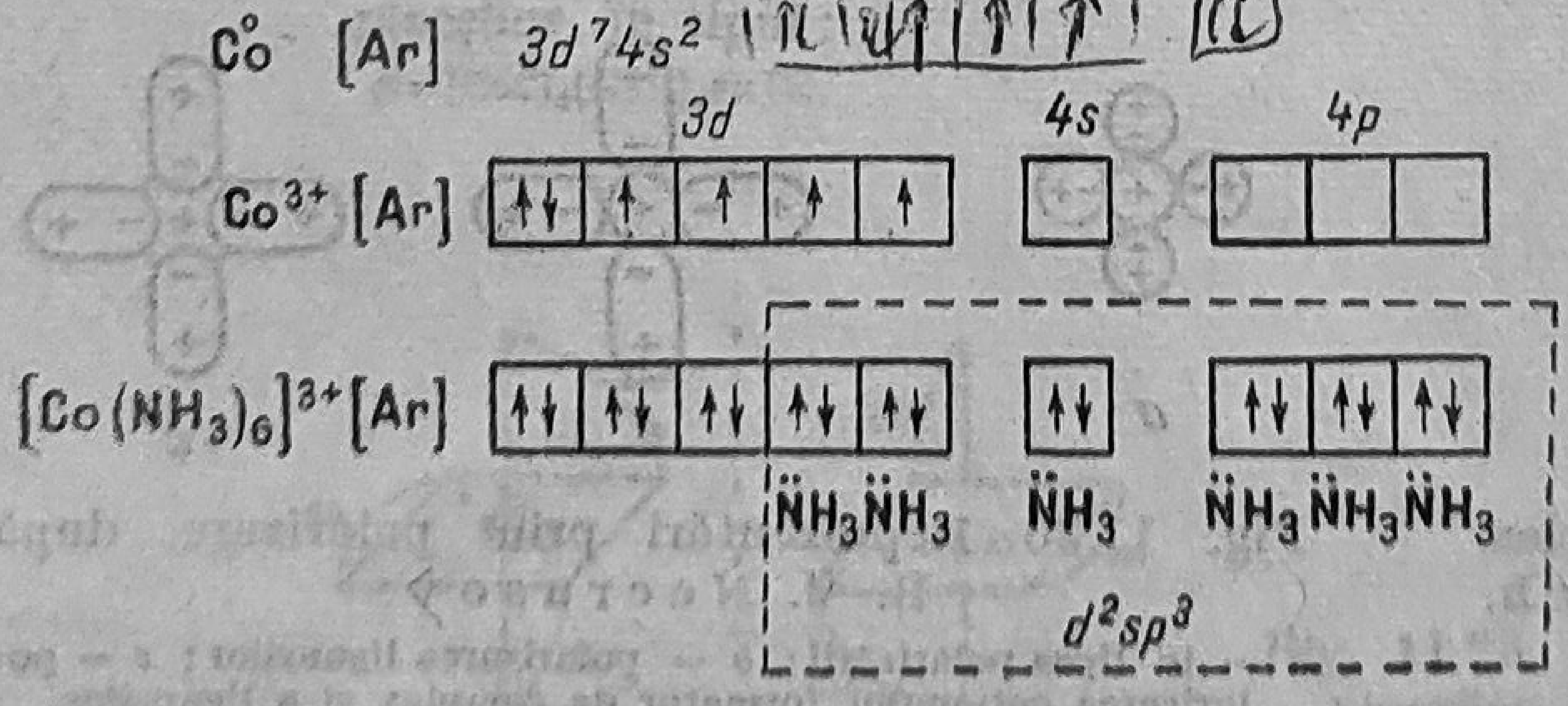


Fig. 11.31 Hibridizare d^2sp^3 corespunzătoare ionului $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ cu structură octaedrică.

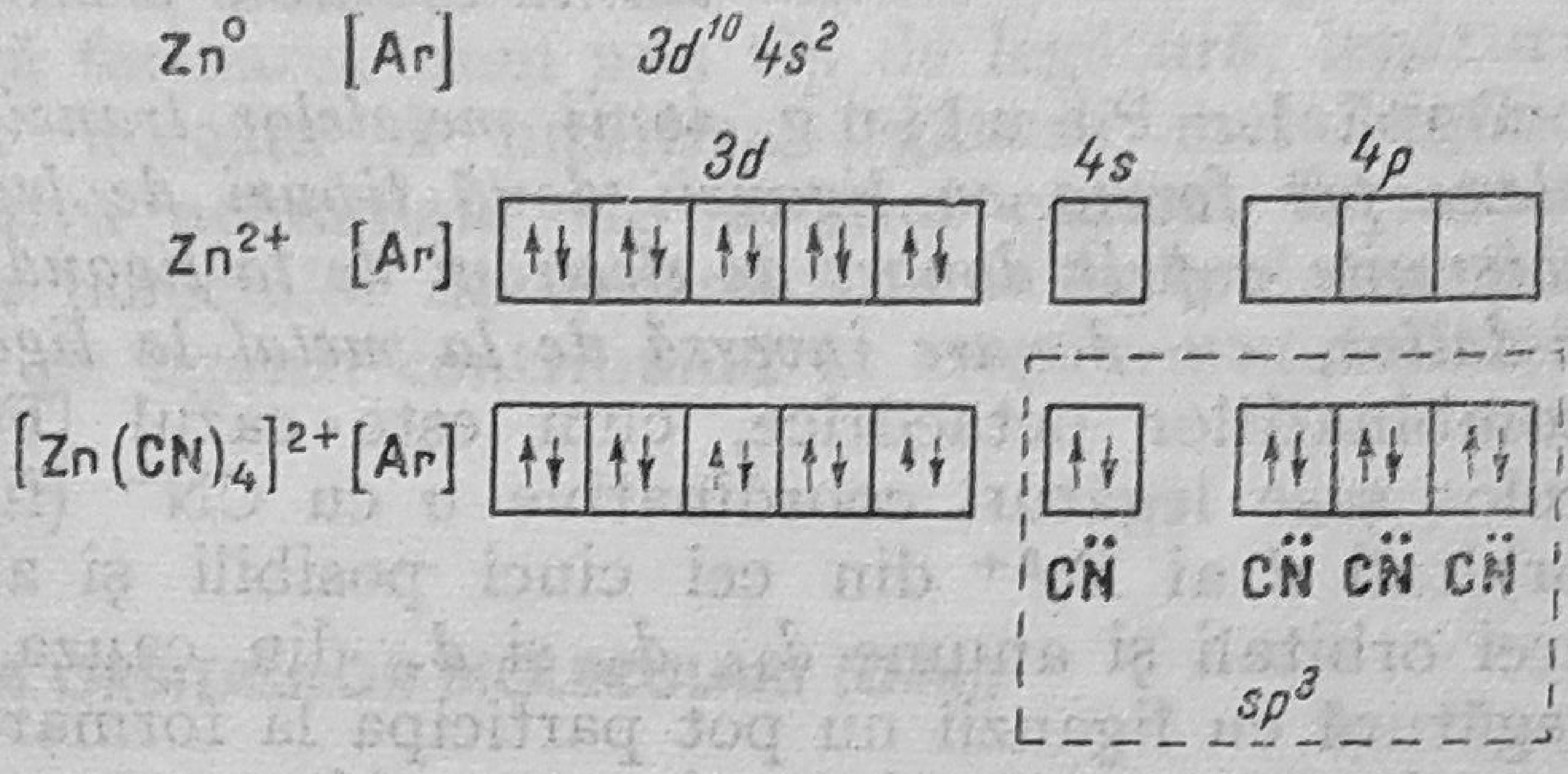


Fig. 11.32 Hibridizare sp^3 corespunzătoare ionului $[Zn(CN)_4]^{2-}$ cu structură tetraedrică.

în aceste condiții perechea de electroni donată de fiecare ligand în parte intră în orbitalii neocupați ai atomului central. De exemplu, pentru formarea ionului complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, așa cum rezultă din figura 11—31, se produce o rearanjare a electronilor în orbitalii *d*, astfel ca să se vacanteze șase orbitali necesari spre a primi cele șase perechi de electroni donate de liganzi în cazul de față cele șase molecule de amoniac.

11.9.1.2. HIBRIDIZAREA TETRAEDRICĂ

Atomii posedînd orbitali *d* complet sau aproape complet populați cu electroni cum sînt: Zn(II), Cd(II), Hg(II), Cu(I), Ag(I), Au(I) formează complecși cu structură spațială tetraedrică, în special prin hibridizare de tip sp^3, așa cum se întîmplă în cazul $[Zn(CN)_4]^{2-}$ (fig. 11—32).

11.9.1.3. HIBRIDIZAREA PLAN-PĂTRATĂ

O altă parte dintre combinațiile complexe cu numărul de coordinare patru, prezintă structură plan-pătrată căreia îi corespunde de obicei o hibridizare de tip dsp^2. Din această grupă fac parte combinațiile de Ni(II), Pd(II), Pt(II), Au(III) și altele. În figura 11—33 se prezintă modul de realizare a hibridizării în cazul $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$.

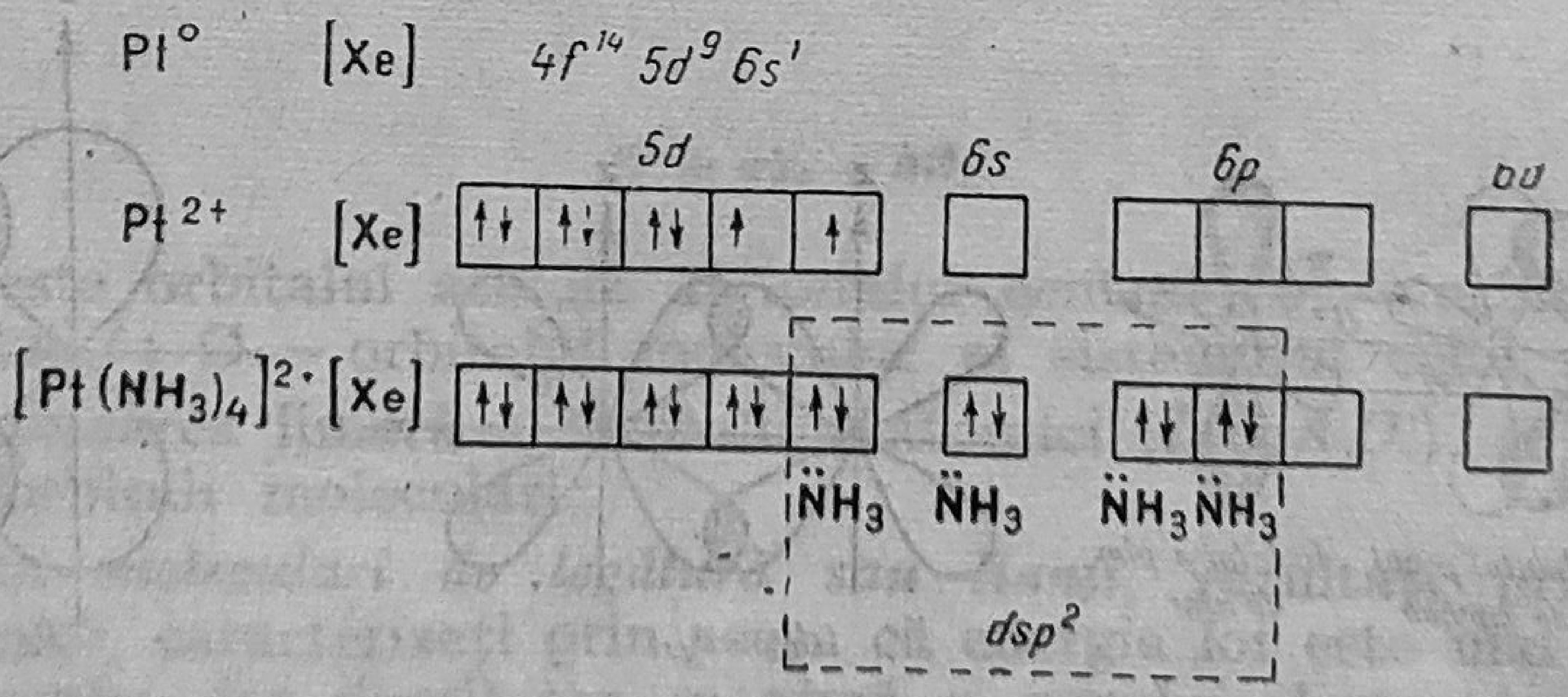


Fig. 11.33 Hibridizare dsp^2 corespunzătoare ionului $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ cu structură plan-pătrată.

11.9.1.4. LEGĂTURI π-DATIVE

După L. Pauling, *ionii metalelor tranziţionale în combinaţiile complexe pot forma cu liganzii două tipuri de legături: legături coordinative obişnuite σ prin donare de electroni de la ligand la metal şi legături multiple π-dative, cu donare inversă de la metal la ligand.* De exemplu, structura combinaţiilor octaedrice, cum este cazul $[Fe(CN)_6]^{4-}$, pentru formarea celor şase legături coordinative σ cu CN^- (fig. 11—34) se utilizează doi orbitali d ai Fe^{2+} din cei cinci posibili şi anume d_{z^2} şi $d_{x^2-y^2}$. Ceilalţi trei orbitali şi anume d_{xy}, d_{yz} şi d_{xz} din cauza orientării în direcţiile de legătură cu liganzii nu pot participa la formarea legăturilor σ. În schimb, aceşti orbitali sînt orientaţi convenabil spre a realiza legături de tip π-dative cu orbitalii p sau d vacanţi ai liganzilor, legături mai slabe decît cele σ. În mod asemănător se formează legăturile π-dative în metalcarbonili şi în complecşii cu hidrocarburile nesaturate (complecşii π).

De aici rezultă că prin aşezarea în paralel şi suprapunerea lobilor orbitalilor, pot rezulta următoarele tipuri principale de legături π-dative:

— *legături* d_π -p_π prin tranziţia electronilor de pe orbitalii d_{xy}, d_{xz} şi d_{yz} ai metalului pe orbitalii p goi ai liganzilor (fig. 11—35);

— *legături* d_π -d_π prin tranziţia electronilor de pe orbitalii d_{xy}, d_{xz} şi d_{yz} ai metalului pe orbitalii d goi ai liganzilor (fig. 11—36);

— *legături* p_π -p_π ce se stabilesc în cazuri mai rare orin suprapunerea orbitalilor p ai atomului central cu orbitalii goi p ai liganzilor (fig. 11—37).

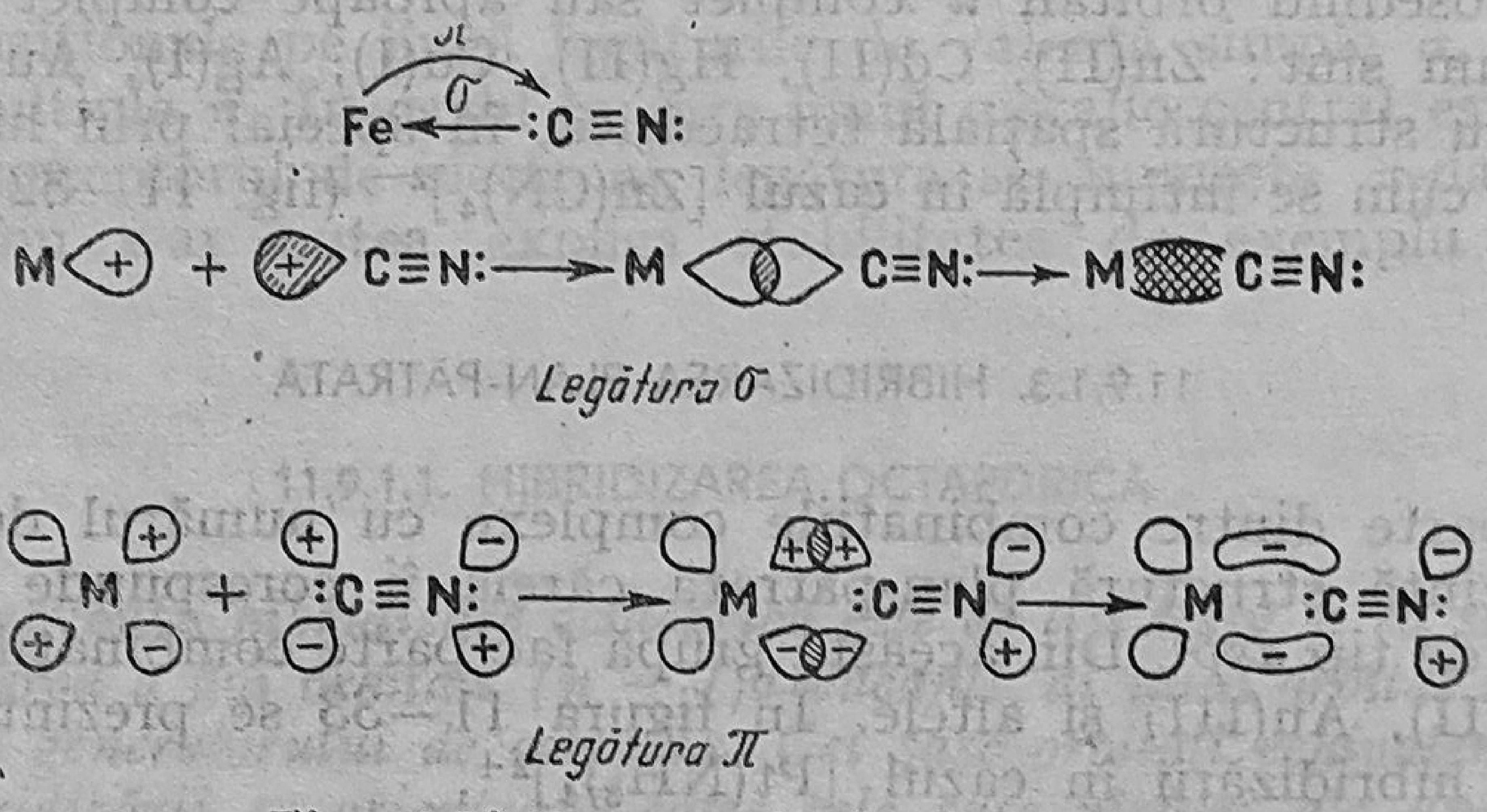


Fig. 11.34 Formarea legăturilor σ şi π.

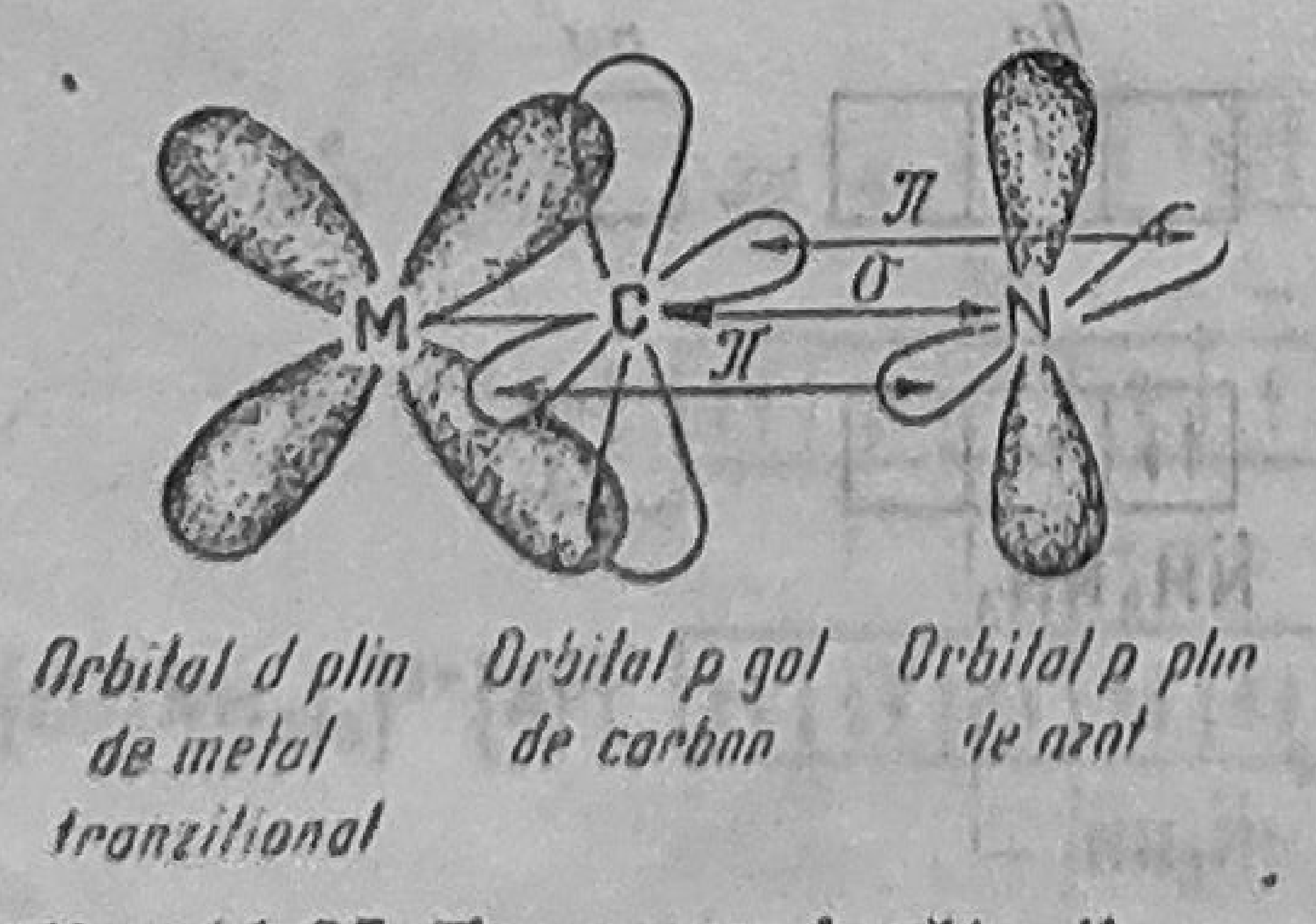


Fig. 11.35 Formarea legăturilor d_π -p_π.

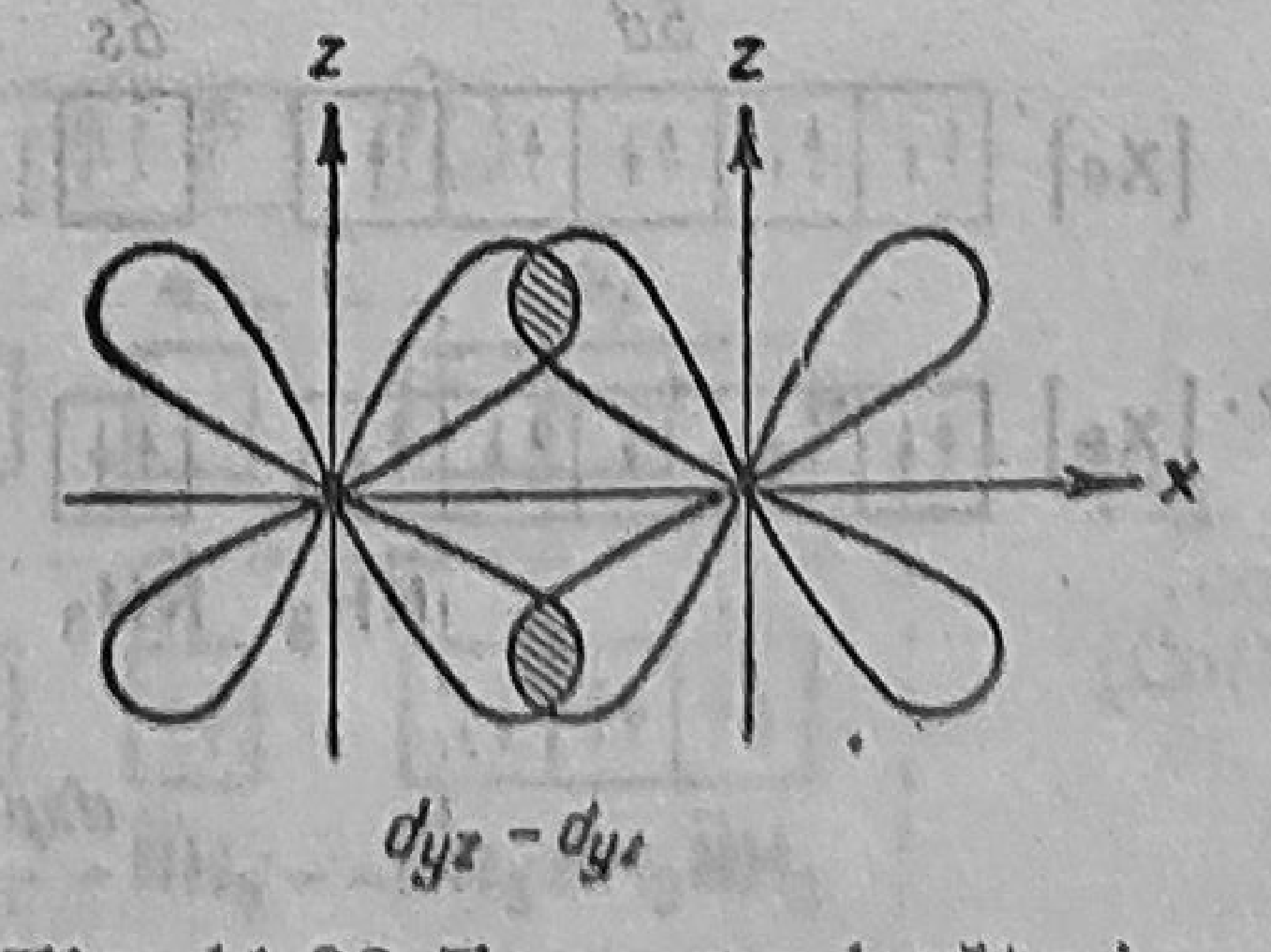


Fig. 11.36 Formarea legăturilor d_π -d_π.

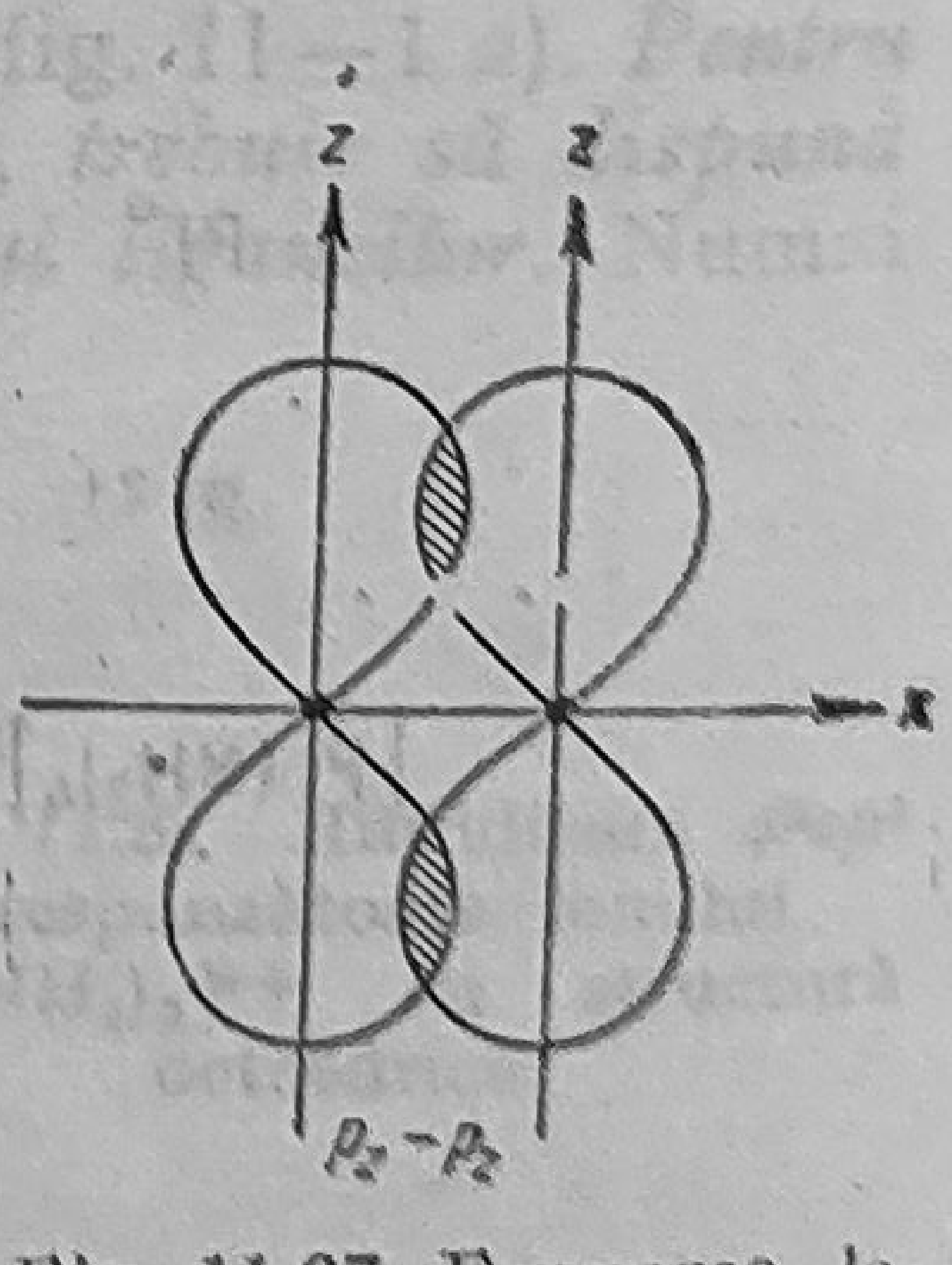


Fig. 11.37 Formarea legăturilor p_π -p_π.

Fenomenul de donare inversă, dintre atomul central către ligand are dublă importanţă: determină formarea unui nou tip de legătură, legătura π-dativă, contribuind prin aceasta la întărirea legăturii metal-ligand şi micşorează sarcina negativă acumulată de atomul central formator de complex, prin acceptarea perechilor de electroni de la liganzi, sarcină pe care ulterior o difuzează pe liganzi contribuind la creşterea stabilităţii complexului.

11.9.2. **TEORIA ORBITALILOR MOLECULARI (O.M.)**

După cum s-a arătat (6.2.) *orbitalii moleculari rezultă prin contopirea a doi sau mai mulţi orbitali atomici proveniţi fie de la atomi identici fie de la atomi diferiţi, care se unesc prin legături covalente. Un orbital molecular poate fi ocupat întocmai ca şi orbitalii atomici cu maximum doi electroni.* Spre deosebire de orbitalii atomici, *legăturile realizate prin orbitali moleculari nu sînt localizate între doi atomi, ci legături delocalizate în care electronii se mişcă în cîmpul mai multor nuclee.*

Teoria orbitalilor moleculari elaborată de Hund (1926) şi dezvoltată de R.S. Mulliken, E. Hückel şi van Vleck (1935) se sprijină pe faptul că ori de cîte ori permite simetria, are loc întrepătrunderea orbitalilor şi drept rezultat, delocalizarea electronilor pe întreaga moleculă. În general, un orbital molecular se poate reprezenta sub forma unei combinaţii liniare a orbitalilor atomici:

$$\psi = \sum_{i} \cdot a_i \psi_i, \qquad (11-11)$$

unde: ψ_i este orbitalul atomic concentrat pe atomul i; a_i — coeficientul numeric ce indică contribuţia relativă a diverşilor orbitali atomici la orbitalul molecular considerat.

Orbitalul molecular corespunzător unei combinaţii complexe octaedrice este dat de combinaţia liniară:

$$\Psi = a\psi_0 + \sum_{i=1}^{6} \cdot a_i \psi_i, \qquad (11-12)$$

sau

$$\Psi = a\psi_0 + bØ, \qquad (11-13$$

unde: ψ_0 este orbitalul atomic al ionului central; ψ_i — orbitalul atomic al ligandului i; Ø — orbitalul molecular al sistemului celor şase liganzi.

Prin combinarea liniară a orbitalilor atomici (*L.C.A.O.*), se obţin două tipuri de orbitali moleculari:

— *orbitali moleculari de legătură sau lianţi*, rezultaţi prin adunarea suprapunerilor, caracterizaţi prin aceea că energia lor este mai joasă decît a celor atomici, iar densitatea maximă a norului electronic se află dispusă în spaţiul dintre nucleele atomilor.

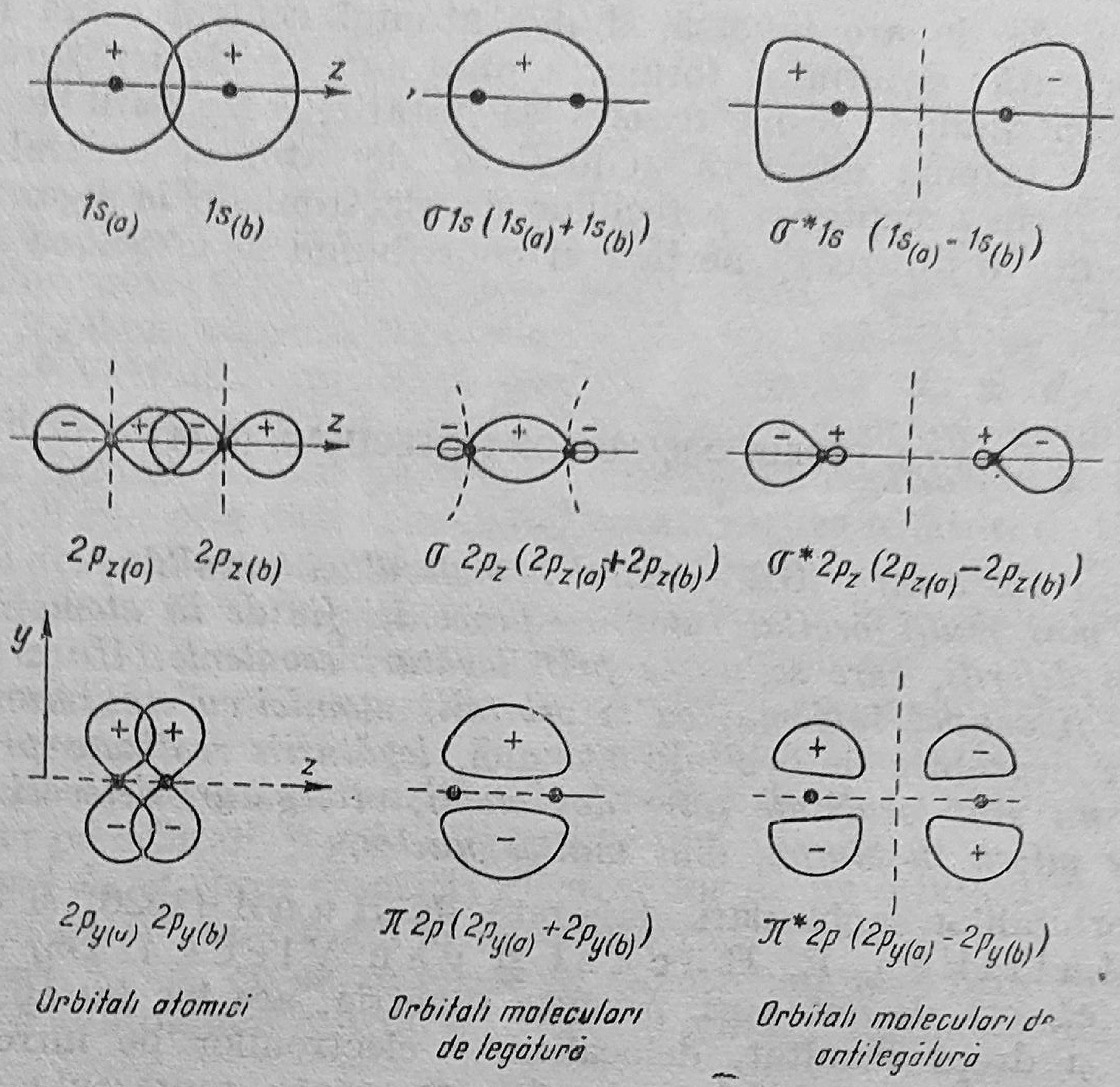

+
+
z
$1s_{(a)}$
$1s_{(b)}$
+
$\sigma 1s\ (1s_{(a)} + 1s_{(b)})$
+
-
$\sigma^* 1s\ (1s_{(a)} - 1s_{(b)})$
z
$2p_{z(a)}$
$2p_{z(b)}$
$\sigma\ 2p_z\ (2p_{z(a)} + 2p_{z(b)})$
$\sigma^* 2p_z\ (2p_{z(a)} - 2p_{z(b)})$
y
z
$2p_{y(a)}$
$2p_{y(b)}$
$\pi\ 2p\ (2p_{y(a)} + 2p_{y(b)})$
$\pi^* 2p\ (2p_{y(a)} - 2p_{y(b)})$
Orbitali atomici
Orbitali moleculari de legătură
Orbitali moleculari de antilegătură

Fig. 11.38 Orbitalii moleculari de legătură şi antilegătură rezultaţi în cazul unei molecule diatomice.

— *orbitali moleculari de antilegătură sau antilianţi*, rezultaţi prin scăderea suprapunerilor, a căror energie este mai ridicată decît a celor atomici, iar densitatea electronilor în regiunea dintre nucleele atomilor este nulă.

În fig. 11—38 se dau orbitalii moleculari de legătură şi antilegătură ce se formează în cazul unei molecule diatomice.

Ocuparea orbitalilor moleculari cu electroni se face în ordinea următoare: mai întîi se ocupă orbitalii de energie joasă, apoi cei de energie înaltă. Orbitalii moleculari degeneraţi, adică de energie egală se ocupă mai întîi fiecare cu cîte un electron şi apoi cu al doilea electron. De exemplu, în cazul combinaţiilor complexe octaedrice cu simetrie O_h rezultă şase orbitali moleculari de legătură cu simetriile A_{1g}, E_g şi T_{1u} şi şase orbitali moleculari de antilegătură de aceeaşi simetrie (fig. 11—39). Notaţiile *A.E.T.* simbolizează orbitalii moleculari formaţi respectiv: *A* — simetria sferică determinată de orbitalul *s* al ionului central; *E* — simetria determinată de cei doi orbitali (dubleţi) ai ionului central; *T* — simetria determinată de orbitalii tripleţi ai ionului central; cifra 1 se referă la faptul că suprapunerea se realizează cu un lob. În cazul ionului complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ cu simetrie octaedrică, se obţin 15 orbitali moleculari redaţi în centrul figurii 11—40.

Complecşii ce posedă electroni pe orbitalii de antilegătură au o stabilitate scăzută din cauza destabilizării legăturii metal-ligand şi invers complecşii ce nu au electroni pe aceşti orbitali au o stabilitate crescută.

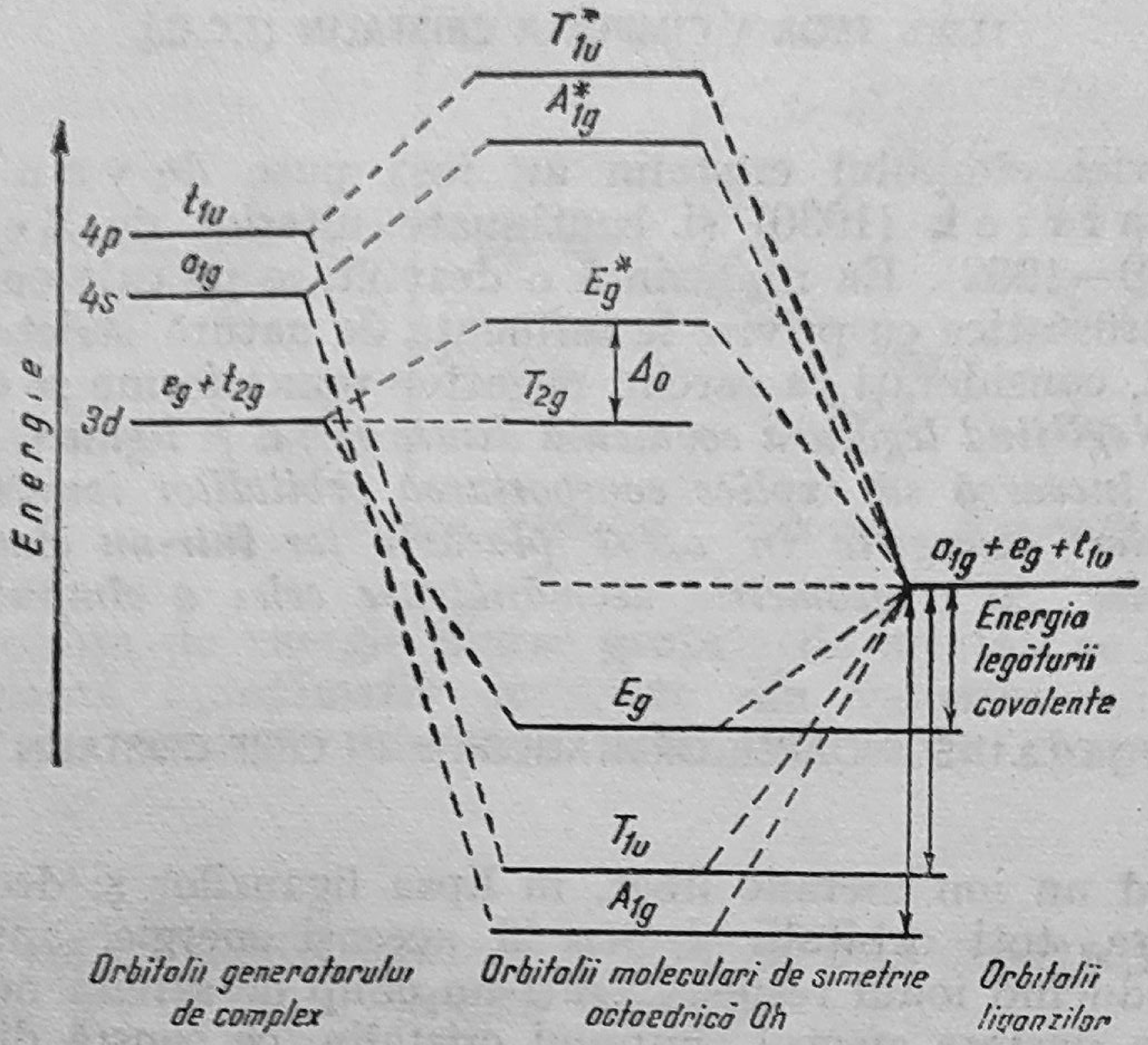

T_{1u}^*
A_{1g}^*
Energie
4p
t_{1u}
4s
a_{1g}
E_g^*
$e_g + t_{2g}$
3d
Δ_0
T_{2g}
$a_{1g} + e_g + t_{1u}$
Energia legăturii covalente
E_g
T_{1u}
A_{1g}
Orbitalii generatorului de complex
Orbitalii moleculari de simetrie octaedrică Oh
Orbitalii liganzilor

Fig. 11.39 Diagrama nivelelor energetice în cazul unui complex cu simetrie octaedrică.

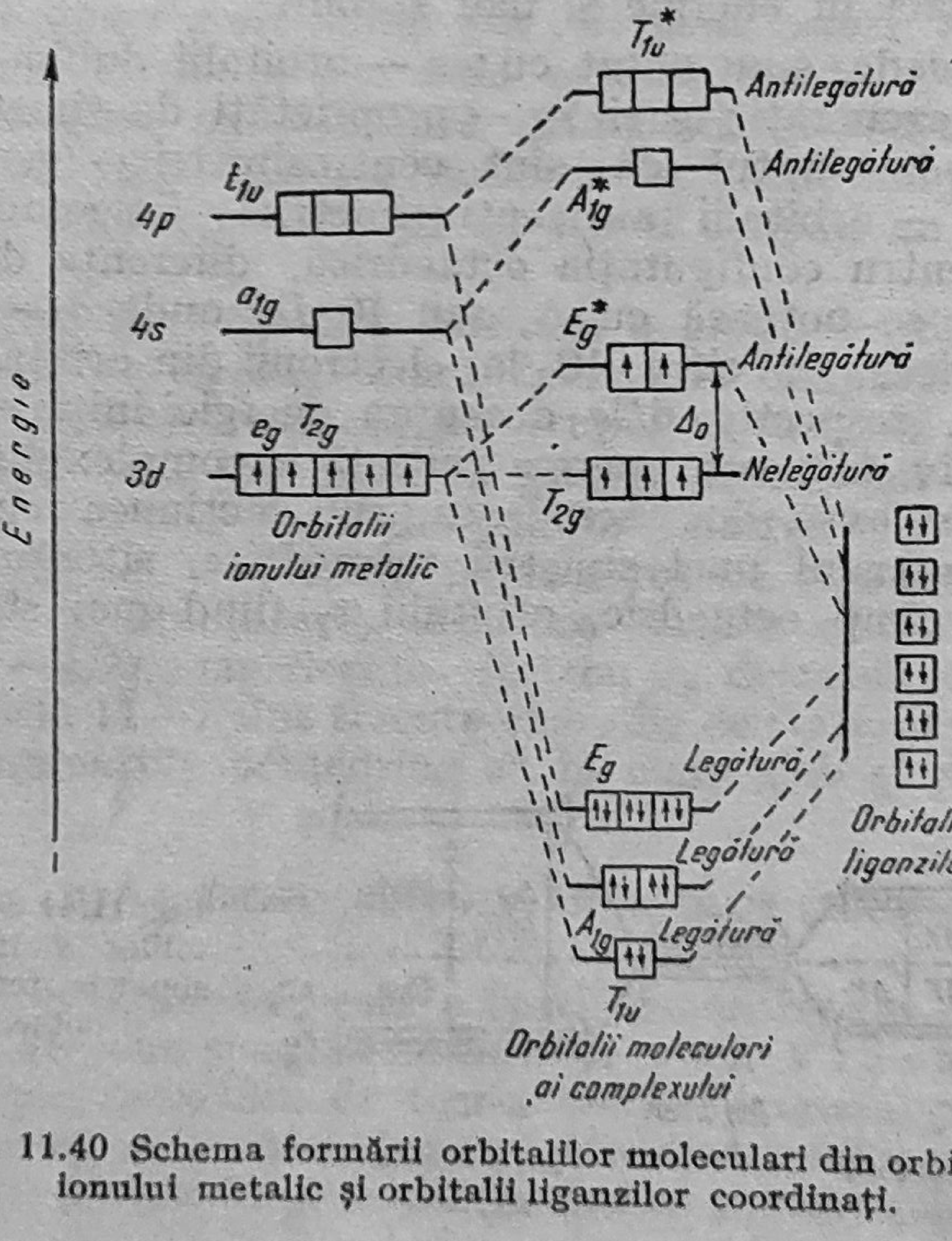

T_{1u}^*
Antilegătură
Antilegătură
A_{1g}^*
t_{1u}
4p
a_{1g}
4s
E_g^*
Antilegătură
Δ_0
e_g T_{2g}
3d
Nelegătură
T_{2g}
Orbitalii ionului metalic
Energie
E_g
Legătură
Legătură
A_{1g}
Legătură
T_{1u}
Orbitalii liganzilor
Orbitalii moleculari ai complexului

Fig. 11.40 Schema formării orbitalilor moleculari din orbitalii ionului metalic şi orbitalii liganzilor coordinaţi.

11.9.3. TEORIA CÎMPULUI CRISTALIN (T.C.C.)

Bazele teoriei cîmpului cristalin au fost puse de van Arkel, De Boer şi Garrick (1930) şi continuate ulterior de Bethe şi van Vleck (1929—1932). Ea reprezintă o dezvoltare pe cale cuantică a concepţiilor electrostatice cu privire la influenţa de natură strict electrostatică dintre liganzi, consideraţi ca sarcini negative punctiforme şi orbitalii ionului central. *Neglijînd legătura covalentă dintre metal şi liganzi, teoria cîmpului cristalin, încearcă să explice comportarea orbitalilor ionului metalic din punct de vedere energetic în cazul plasării lor într-un cîmp cristalin de sarcini negative, cu o geometrie asemănătoare celei a cîmpului de liganzi.*

11.9.3.1. SCINDAREA ORBITALILOR *d* ÎN CÎMP CRISTALIN

Considerînd un ion metalic liber, în lipsa liganzilor şi deci a sarcinilor înconjurătoare, toţi orbitalii *d* posedă aceeaşi energie, adică sînt degeneraţi. Introducînd ionul respectiv într-un cîmp de sarcini negative create de liganzi, ia naştere efectul cîmpului cristalin, ce constă din suprimarea degenerării orbitalilor *d* şi scindarea nivelurilor energetice. În cazul unei simetrii octaedrice, prin scindarea celor cinci orbitali *d*, rezultă două grupe: orbitalii dubletului e_g constituiţi din orbitalii d_{z^2} şi $d_{x^2-y^2}$ echivalenţi între ei, mai bogaţi în energie, respectiv cu energie mai înaltă şi orbitalii tripletului t_{2g} constituiţi din orbitalii d_{xy}, d_{yz} şi d_{zx} de asemenea echivalenţi între ei, mai săraci în energie şi mai stabili.

După cum se vede, s-au notat cu: *e* — orbitalii dublu degeneraţi; *t* — orbitalii triplu degeneraţi; *g* şi 2*g* — proprietăţi de simetrie ale orbitalilor şi se referă la faptul că sînt centrosimetrici (gerade = drept în lb. germană); *u* — orbitalii anticentrosimetrici (ungerade = nedrept în lb. germană). Pentru configuraţia octaedrică, diferenţa de energie dintre orbitalii e_g şi t_{2g} se notează cu Δ_o sau 10 *Dq* unde *o* — se referă la configuraţia octaedrică, iar cifra 10 la electronii din orbitalii *d*. Nivelele e_g se află cu $3/5\Delta_o$, respectiv 6*Dq* deasupra energiei iniţiale, iar nivelele t_{2g} cu $2/5\Delta_o$ respectiv 4*Dq* sub energia iniţială a complexului ipotetic ce s-ar obţine dacă n-ar avea loc scindarea sub acţiunea cîmpului cristalin (fig. 11—41). În cazul unei simetrii tetraedrice, situaţia este inversată faţă de cea din cîmp octaedric, orbitalii e_g fiind mai stabili decît orbi-

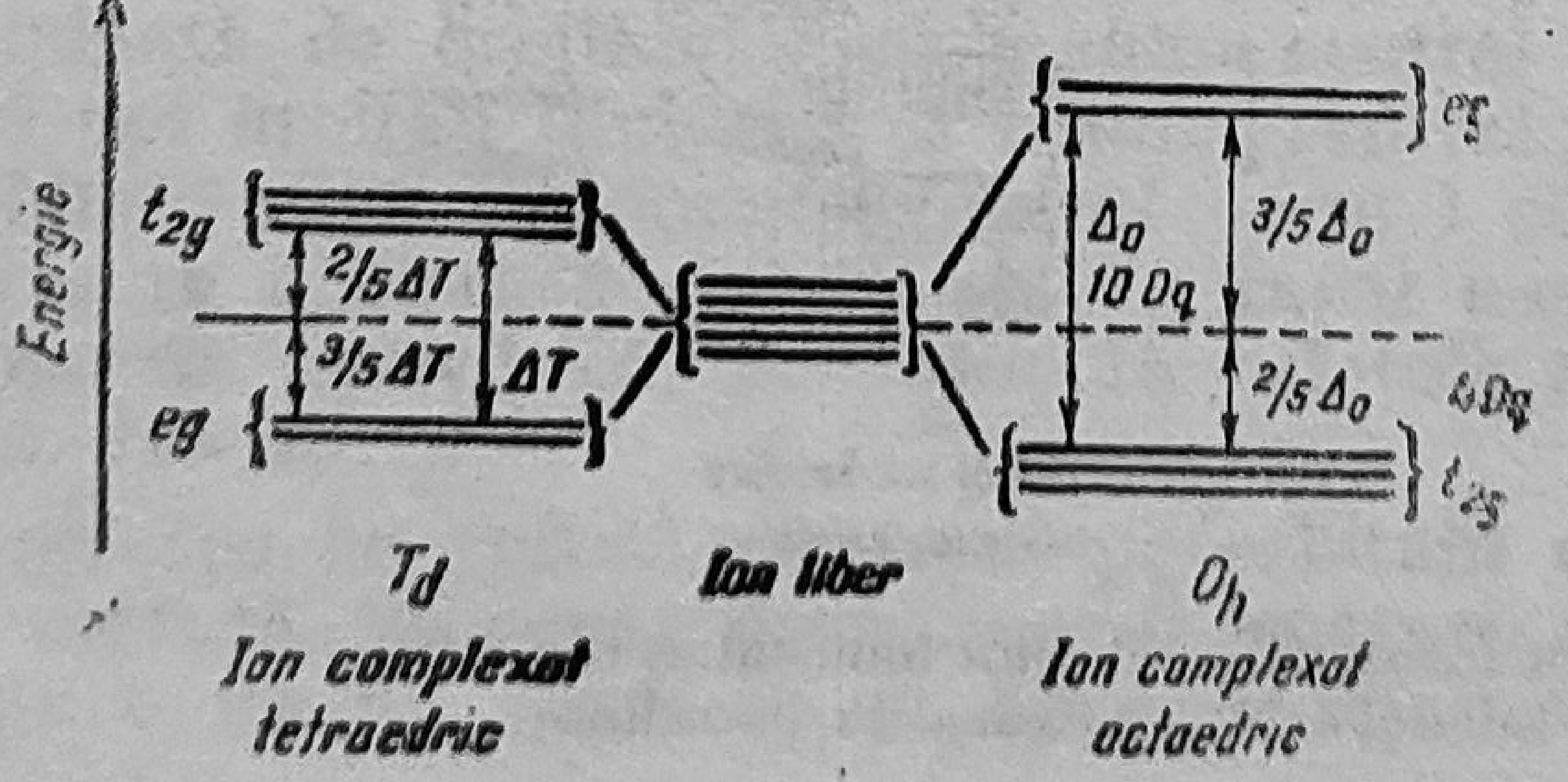


Fig. 11.41 Scindarea orbitalilor *d* în cîmpuri de simetrie tetraedrică (T_d) şi octaedrică (O_h).

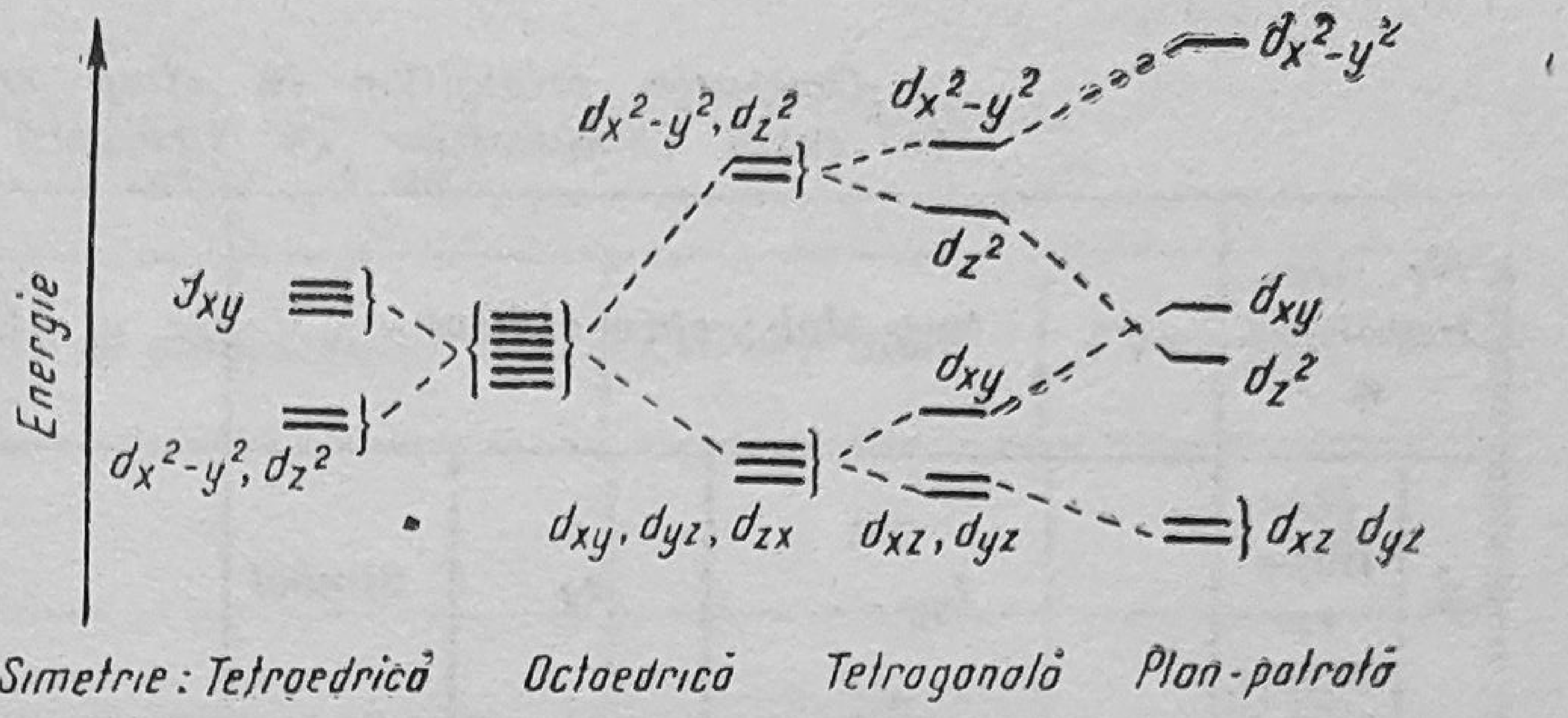


Fig. 11.42 Scindarea orbitalilor *d* în cîmpuri de diferite simetrii.

talii t_{2g}. Diferența de energie dintre grupele de orbitali se notează cu Δ_t şi ea reprezintă aproximativ jumătate din valoarea lui Δ_o. În figura 11—42 se prezintă scindarea orbitalilor *d* în cîmpuri de diferite simetrii.

11.9.3.2. ARANJAMENTUL ELECTRONILOR *d* LA COMPLECŞI ÎN CÎMP CRISTALIN

După cum se ştie, modul de ocupare cu electroni a unor orbitali cu energii diferite se realizează pe baza principiului de excluziune al lui Pauli şi a regulii lui Hund. În acest sens, un nivel energetic poate fi ocupat cu maximum doi electroni cu spin opus, în primul rînd fiind utilizaţi orbitalii cu energia cea mai scăzută. *În cîmp cristalin există şi alte moduri de ocupare a orbitalilor din cele două seturi* t_{2g} *şi* e_g *în funcţie de tăria cîmpului cristalin,* aşa cum rezultă din tabelele 11—5 şi 11—6 în cazul complecşilor cu structură octaedrică şi tetraedrică. Distribuţia electronilor *d* în cîmp cristalin puternic în cazul complecşilor octaedrici se face în aşa fel încît orbitalii t_{2g} vor fi ocupaţi cu electroni înaintea orbitalilor e_g.

Energia de stabilizare în cîmp cristalin depinde de distribuţia electronilor în cele două nivele t_{2g} şi e_g, adică de natura cîmpului. Dacă ne referim la un cîmp de simetrie octaedrică, grupul de orbitali t_{2g} este cu $0,4\Delta_o$ respectiv cu $4Dq$ mai jos, pe cînd grupul de orbitali e_g este cu $0,6\Delta_o$, respectiv $6Dq$ mai sus faţă de poziţia relativă a grupului de orbitali *d* cu simetrie sferică. Cunoscînd parametrul de scindare $10Dq$ se poate calcula energia de stabilizare, deoarece fiecare electron t_{2g} stabilizează sistemul prin $-4Dq$, iar fiecare electron e_g destabilizează sistemul prin $+6Dq$. În tabela 11—7 sînt trecute energiile de stabilizare în cîmp cristalin pentru combinaţiile octaedrice d^n în cîmp slab şi puternic.

11.9.4. TEORIA CÎMPULUI LIGANZILOR (T.C.L.)

Teoria cîmpului liganzilor, este o teorie modificată a cîmpului cristalin, o generalizare a acesteia şi a fost iniţiată de van Vleck pe baza lucrării lui Bethe. Spre deosebire de teoria cîmpului cristalin elaborată numai pe criteriul interacţiunii strict electrostatice dintre ionii metalici şi liganzi, aceşti parteneri păstrîndu-şi individualitatea şi suferind numai scindarea

Tabela 11–5

Ocuparea orbitalilor în cîmp cristalin în cazul complecşilor cu structură octaedrică

Nr. electronilor, n		Cîmp slab; spin ridicat							Cîmp intens; spin slab							
d	Neîmperecheați	t_{2g}				e_g		Simbol	t_{2g}				e_g		Simbol	n
1	1	↓						t_{2g}^1	↓						t_{2g}^1	1
2	2	↓	↓					t_{2g}^2	↓	↓					t_{2g}^2	2
3	3	↓	↓	↓				t_{2g}^3	↓	↓	↓				t_{2g}^3	3
4	4	↓	↓	↓		↓		$t_{2g}^3e_g^1$	↓↑	↓	↓				t_{2g}^4	2
5	5	↓	↓	↓		↓	↓	$t_{2g}^3e_g^2$	↓↑	↓↑	↓				t_{2g}^5	1
6	4	↓↑	↓	↓		↓	↓	$t_{2g}^4e_g^2$	↓↑	↓↑	↓↑				t_{2g}^6	0
7	3	↓↑	↓↑	↓		↓	↓	$t_{2g}^5e_g^2$	↓↑	↓↑	↓↑		↓		$t_{2g}^6e_g^1$	1
8	2	↓↑	↓↑	↓↑		↓	↓	$t_{2g}^6e_g^2$	↓↑	↓↑	↓↑		↓	↓	$t_{2g}^6e_g^2$	2
9	1	↓↑	↓↑	↓↑		↓↑	↓	$t_{2g}^6e_g^3$	↓↑	↓↑	↓↑		↓↑	↓	$t_{2g}^6e_g^3$	1
10	0	↓↑	↓↑	↓↑		↓↑	↓↑	$t_{2g}^6e_g^4$	↓↑	↓↑	↓↑		↓↑	↓↑	$t_{2g}^6e_g^4$	0

Tabela 11–6

Ocuparea orbitalilor în cîmp cristalin în cazul complecşilor cu structură tetraedrică

Nr. electronilor		Cîmp slab : spin ridicat							Cîmp intens : spin slab							n
d	n	e_g		t_{2g}				Simbol	e_g		t_2.				Simbol	
1	1	↓						e_g^1	↓						e_g^1	1
2	2	↓	↓					e_g^2	↓	↓					e_g^2	2
3	3	↓	↓		↓			$e_g^2t_{2g}^1$	↓↑	↓					e_g^3	1
4	4	↓	↓		↓	↓		$e_g^2t_{2g}^2$	↓↑	↓↑					e_g^4	0
5	5	↓	↓		↓	↓	↓	$e_g^2t_{2g}^3$	↓↑	↓↑		↓			$e_g^4t_{2g}^1$	1
6	4	↓↑	↓		↓	↓	↓	$e_g^3t_{2g}^3$	↓↑	↓↑		↓	↓		$e_g^4t_{2g}^2$	2
7	3	↓↑	↓↑		↓	↓	↓	$e_g^4t_{2g}^3$	↓↑	↓↑		↓	↓	↓	$e_g^4t_{2g}^3$	3
8	2	↓↑	↓↑		↓↑	↓	↓	$e_g^4t_{2g}^4$	↓↑	↓↑		↓↑	↓	↓	$e_g^4t_{2g}^4$	2
9	1	↓↑	↓↑		↓↑	↓↑	↓	$e_g^4t_{2g}^5$	↓↑	↓↑		↓↑	↓↑	↓	$e_g^4t_{2g}^5$	1
10	0	↓↑	↓↑		↓↑	↓↑	↓↑	$e_g^4t_{2g}^6$	↓↑	↓↑		↓↑	↓↑	↓↑	$e_g^4t_{2g}^6$	0

Tabela 11–7

Energiile de stabilizare ale combinațiilor complexe octaedrice, în cîmp cristalin

Nr. electroni d	*Ionul central al complexului*	*Cîmp slab*	*Cîmp puternic*
d^0	Ca^{2+}, Sc^{3+}	0 Dq	0 Dq
d^1	Ti^{3+}, U^{4+}	4 Dq	4 Dq
d^2	Ti^{2+}, V^{3+}	8 Dq	8 Dq
d^3	V^{2+}, Cr^{3+}	12 Dq	12 Dq
d^4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	6 Dq	16 Dq
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}, Os^{3+}	0 Dq	20 Dq
d^6	Fe^{2+}, Co^{3+}, Ir^{3+}	4 Dq	24 Dq
d^7	Co^{2+}, Ni^{3+}, Rh^{2+}	8 Dq	18 Dq
d^8	Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}	12 Dq	12 Dq
d^9	Cu^{2+}, Ag^{2+}	6 Dq	6 Dq
d^{10}	Cu^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{+}, Hg^{2+}	0 Dq	0 Dq

termenilor ionului metalic central, *în teoria cîmpului liganzilor se are în vedere și întrepătrunderea între orbitalii metalului și ai liganzilor*. În acest scop *T.C.L. se bazează pe metoda orbitalilor moleculari, nu face nici o ipoteză asupra caracterului legăturii metal-ligand, iar pentru efectuarea calculelor folosește proprietățile de simetrie ale sistemului.*

11.10. STABILITATEA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Cel mai important criteriu de apreciere a stabilității unei combinații complexe îl constituie determinarea constantei de echilibru K a reacției de formare:

$$\mathrm{M} + nL \rightleftharpoons [\mathrm{M}L_n]; \quad K = \frac{[\mathrm{M}L_n]}{[\mathrm{M}][L]^n}. \qquad (11-14)$$

Constanta de echilibru, denumită şi constantă de formare, în cazul combinaţiilor complexe aflate în soluţie, în realitate reprezintă produsul constantelor de echilibru al reacţiilor în trepte:

$$\mathrm{M} + L \rightleftharpoons [\mathrm{M}L]; \qquad K_1 = \frac{[\mathrm{M}L]}{[\mathrm{M}][L]},$$

$$\mathrm{M}L + L \rightleftharpoons [\mathrm{M}L_2]; \qquad K_2 = \frac{[\mathrm{M}L_2]}{[\mathrm{M}L][L]},$$

$$\vdots \qquad\qquad\qquad \vdots$$

$$[\mathrm{M}L_{n-1}] + L \rightleftharpoons [\mathrm{M}L_n]; \qquad K_n = \frac{[\mathrm{M}L_n]}{[\mathrm{M}L_{n-1}][L]}.$$

$$K_t = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \ldots, K_n, \tag{11-15}$$

Reflectînd stabilitatea termodinamică a combinaţiilor complexe constanta de stabilitate este o măsură a căldurii eliberate în reacţiile de formare şi a variaţiei entropiei sistemului respectiv:

$$-RT \ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \tag{11-16}$$

Deoarece ea se referă la starea de echilibru, rezultă că în mare măsură, comportările combinaţiilor coordinative sînt afectate de viteza de atingere a echilibrului respectiv, de stabilitatea cinetică, fenomen important în reacţiile de schimb a liganzilor.

Constantele de stabilitate prezintă interes deosebit la găsirea condiţiilor optime de formare a combinaţiilor complexe, al concentraţiilor diferitelor specii ale unei combinaţii coordinative în amestecuri de echilibru, cum sînt cele întîlnite în procesele de separare prin extracţie, schimbători de ioni şi altele. În tabela 11—8 se dau constantele de stabilitate ale unor ioni complecşi.

Tabela 11—8

Constantele de stabilitate ale unor ioni complecşi

Ecuaţia reacţiei	lg K_t
$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$	7,23
$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$	19,85
$Au^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Au(CN)_2]^-$	38,3
$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-}$	18,78
$Co^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{4-}$	19,09
$Co^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$	4,39
$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	4,25
$Fe^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	24
$Fe^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$	31
$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-}$	13,75
$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}$	8,61
$Pd^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [PdCl_4]^{2-}$	12,30
$Pt^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [PtCl_4]^{2-}$	16
$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}$	8,70

În practică se utilizează adesea logaritmii constantelor luaţi cu semn schimbat $pK = -\lg K$.

Inversul constantelor de stabilitate se numesc constante de instabilitate (K_i) şi se referă la disocierea combinaţiilor complexe:

$$K = \beta = \frac{1}{K_i}\,. \qquad (11-17)$$

11.11. REACTIVITATEA LIGANZILOR ŞI A COMBINAŢIILOR COMPLEXE

11.11.1. REACTIVITATEA LIGANZILOR

Studiul reactivităţii liganzilor participanţi la formarea combinaţiilor coordinative, trezeşte un deosebit interes din cauza implicaţiilor tehnologice. În acest sens este suficient să amintim polimerizarea şi oxidarea olefinelor, sinteza chelaţilor din două sau mai multe specii în prezenţa unui ion metalic şi altele. Uneori coordinarea poate constitui singura cale de izolare a liganzilor nestabili.

11.11.1.1. REACŢII DE PROTONARE-DEPROTONARE

În soluţii apoase, acvocomplecşii cedează protoni (fenomen de *deprotonare*) moleculelor de apă, transformîndu-se în hidroxocomplecşi:

$$[M(H_2O)_6]^{n+} + H_2O \underset{\text{Protonare}}{\overset{\text{Deprotonare}}{\rightleftharpoons}} [M(OH)(H_2O)_5]^{n-1} + H_3O^+ \qquad (11-18)$$

reacţia constituind o primă fază în procesul de precipitare al hidroxizilor metalici. Deprotonarea este mai accentuată în cazul acvocomplecşilor, conţinînd ioni centrali în stare de oxidare (III):

$$[M(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [M(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+ \qquad (11-19)$$

Acvocomplecşii metalelor divalente, în soluţii apoase cedează protoni anionilor HO^- conform echilibrului:

$$[M(H_2O)_6]^{2+} + HO^- \rightleftharpoons [M(OH)(H_2O)_5]^{+} + H_2O \qquad (11-20)$$

Procesul invers de *protonare*, conduce la dizolvarea acvohidroxocomplecşilor şi refacerea acvocomplecşilor. De aici rezultă că prin coordinare creşte caracterul acid al liganzilor mai ales în clasa acvo- şi ammincomplecşilor. Creşterea acidităţii moleculelor de apă şi amoniac coordinate se datoreşte modificării în densitatea de sarcină şi are drept rezultat ionizarea unui proton (deprotonare). De exemplu, tăria acidă exprimată prin valoarea pK_a în cazul $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ şi $[Co(H_2O)_4(NH_3)_2]^{3+}$ este de 5,7 respectiv 3,4 comparabilă cu a acidului acetic 4,75.

Proprietăţile acide ale unor combinaţii complexe sînt influenţate şi de natura celorlalţi liganzi. Astfel prezenţa unor liganzi cu proprietăţi bazice accentuate cum este etilendiamina (en) determină accentuarea proprietăţilor acide. În cazul complecşilor de Pt, aciditatea creşte în ordinea:

$$[Pt(NH_3)_6]^{4+} < [Pt(NH_3)_4en]^{4+} < [Pt(NH_3)_2en_2]^{4+}.$$

O influenţă apreciabilă asupra caracterului acid o au şi factorii structurali, motiv pentru care izomerii $[PtCl_2(pn)_2]Cl_2$ se comportă diferit şi anume: izomerul *cis*- ca un acid bibazic, izomerul *trans*- ca un acid monobazic, iar compusul $[Pt(pn)_3]Cl_4$ ca un acid tribazic.

11.11.1.2. REACŢII DE CONDENSARE

Prin unirea a doi sau mai mulţi liganzi macrociclici în prezenţa unui ion metalic, se pot obţine chelaţi noi sub formă de combinaţii complexe a căror sinteză în absenţa ionului metalic nu ar fi posibilă. De exemplu, tratînd salicilaldehida cu NH_3 în prezenţă de ioni de Ni^{2+}, Cu^{2+} sau Zn^{2+} rezultă baze Schiff de tipul celei din fig. 11—43 *a*. Un alt exemplu îl constituie autocondensarea *o*-aminobenzaldehidei în prezenţa ionilor de Cu^{2+}, Ni^{2+} sau Co^{2+} sub forma unui tautomer (fig. 11—43 *b*).

11.11.1.3. REACŢII DE ADIŢIE

Combinaţiile complexe macrociclice se pot sintetiza şi prin reacţii de adiţie. În special complecşii cu structură plan-pătrată avînd coordinat un ligand tetradentat ce conţine grupe —SH poate adiţiona grupe alchil trecînd în tioeteri coordinaţi. Fenomenul se datoreşte faptului că prin deprotonare ligandul trece în mercaptide caracterizate prin existenţa a

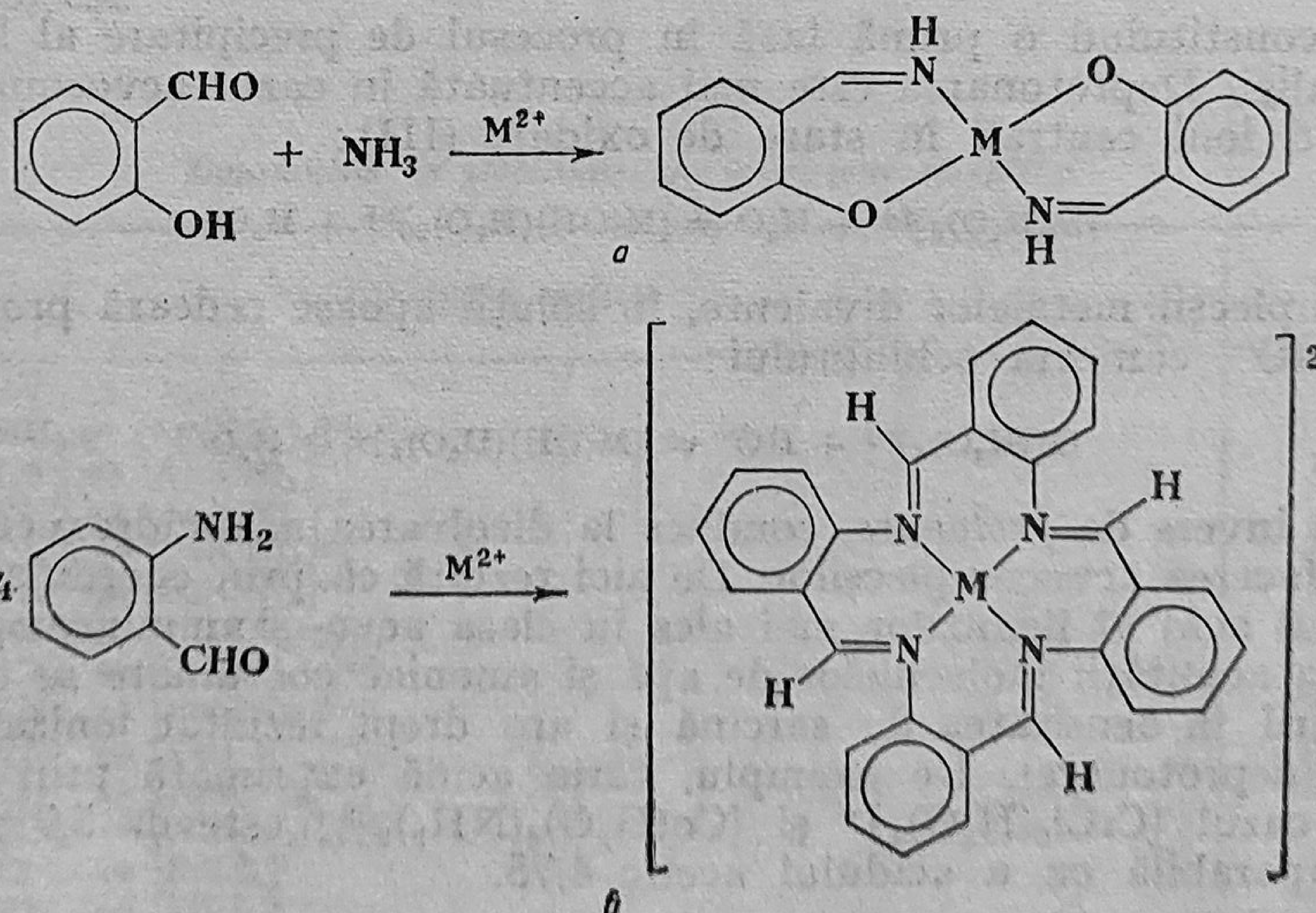


Fig. 11.43 Reacţii de condensare în prezenţa ionilor metalici:
a — condensarea salicilaldehidei cu amoniac; *b* — autocondensarea *o*-aminobenzaldehidei.

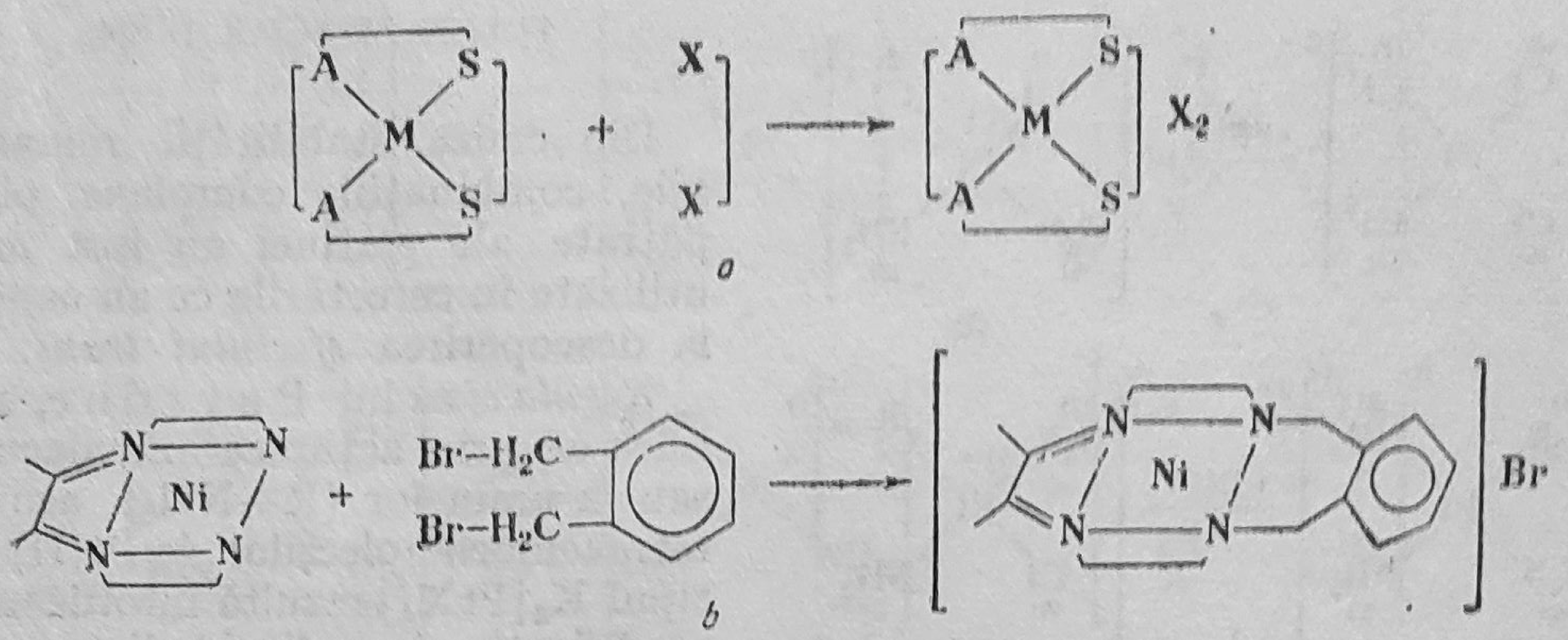


Fig. 11.44 Reacţii de adiţie:

a — schema generală; *b* — adiţia α, α'-dibrom-o-xilen la complexul de Ni(II) cu 2,3-pentandion-bis (mercaptoetil imină).

două grupări reactive conţinînd atomi de sulf în poziţii adiacente, capabile să reacţioneze cu grupele alchil al unui derivat halogenat (fig. 11—44 *a*).

În mod asemănător complexul de Ni(II) cu 2,3-pentandion-bis-(mercato-etilimina) cu structură plan-pătrată, adiţionează α, α'-dibrom-*o*-xilen (fig. 11—44 *b*).

11.11.1.4. REACŢII DE INSERŢIE

Reacţiile de inserţie sînt diferite de cele de incluziune şi *constau din interpunerea în legătură, între un metal tranziţional* din grupele VIB—VIII *şi un ligand coordinat iniţial la metal, a unei molecule de CO*, SO_2, CS_2, HCN, *olefine, acetilene, diene*, etc. Dintre legăturile metal-ligand susceptibile a suferi reacţii de inserţie, cele mai importante sînt legăturile de tip M-H, M-C, M-N, M-O, M-Cl, M-M. De exemplu, inserţia monoxidului de carbon în legătura M-L se face după ecuaţia:

$$M-L + CO \rightarrow M-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-L \qquad (11-21)$$

rezultînd complecşi de tipul: $[CH_3CO\ Co(CO)_4]$ şi $[CH_3CO\ Mn(CO)_5]$.

11.11.2. REACTIVITATEA CHIMICĂ A COMBINAŢIILOR COMPLEXE

Combinaţiile complexe participă la un număr mare şi foarte variat de reacţii, ocupînd un loc important în sinteza organică. Dintre combinaţiile complexe, cele ale metalelor tranziţionale se remarcă din punct de vedere al reactivităţii, deoarece prin coordinare activează o serie de molecule covalente (CO, H_2, olefine, acetilene) şi stabilizează un număr mare de compuşi sub formă de liganzi σ sau π modificîndu-şi covalenţa şi numărul de coordinare prin cedare sau acceptare de electroni de la substanţele organice.

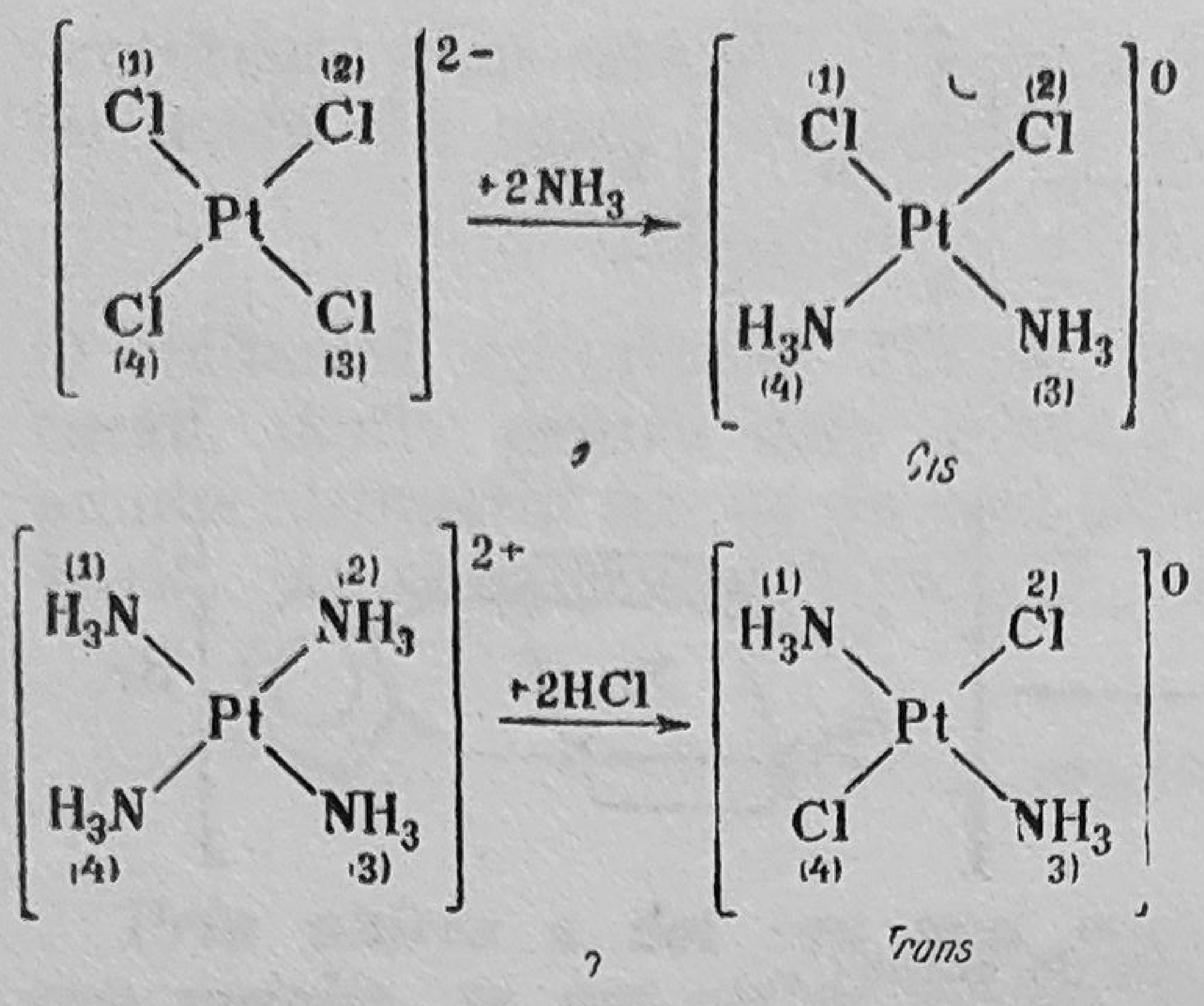


Fig. 11.45 Formarea *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$: *a* — pe baza regulii lui Peyrone; *b* — a *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ pe baza regulii lui Jörgensen.

11.11.2.1. EFECTUL TRANS

Din cauza stabilității remarcabile, combinațiile complexe plan-pătrate ale platinei au fost mult utilizate în cercetările ce au condus la descoperirea *efectului trans*.

Regula cis a lui Peyrone, stabilea că prin acțiunea amoniacului sau a aminelor ($R—NH_2$) asupra tetraacidocomplecșilor de Pt(II) de tipul $K_2[PtX_4]$ rezultă întotdeauna modificația *cis* a diacidodiamminei respective (fig. 11—45 *a*).

Ulterior, *regula trans* a lui Jörgensen, arăta că prin acțiunea acizilor halogenați asupra tetraamminelor de Pt(II) de tipul $[Pt(NH_3)_4]X_2$ se formează întotdeauna diacidodiammine în poziția *trans* (fig. 11—45 *b*). Werner, presupune că cele două combinații denumite la început modificațiile α și β ale lui Peyrone și Jörgensen de fapt sînt izomeri geometrici *cis-trans* ai $[PtCl_2(NH_3)_2]$.

I.I. Cerneaev (1926), introduce ideea influenței în *trans*, conform căreia *liganzii din sfera interioară de coordinare localizați în poziții trans, se influențează reciproc, fapt pentru care reacțiile de substituție în complecșii cu structură plan-pătrată și chiar octaedrică, nu au loc la întîmplare. Efectul trans se datorește în primul rînd slăbirii sau întăririi legăturii dintre atomul central și ligandul opus, facilitînd substituția, în sensul că ea este ușurată în poziția corespunzătoare legăturii slăbite.* Așezînd liganzii coordinativi în ordinea scăderii influenței în *trans* se obține următoarea serie:

$$CN^-,\ CO,\ C_2H_4,\ NO > R_3P,\ R_2S > NO_2^- > I^-,\ SCN^- > Br^- > Cl^- > NH_3,$$

$$py > HO^- > H_2O$$

Efectul trans joacă un rol important în dirijarea substituției și implicit a sintezelor combinațiilor complexe cu structură plan-pătrată sau octaedrică. Cunoscînd regula influenței în *trans*, pot fi explicate și regula lui Peyrone și a lui Jörgensen:

— în cazul tratării $[PtCl_4]^{2-}$ cu NH_3, mai întîi se substituie un ion de clor, rezultînd $[PtCl_3(NH_3)]^-$ (fig. 11—46 *a*). În continuare, amoniacul nu poate substitui decît unul din ionii de clor din poziția *cis*, respectiv din pozițiile *1* sau *3*, mai labili decît ionul de clor din poziția *2 trans*, mai puternic legat și totodată cu o influență *trans* mai mare decît a amoniacului;

— la fel se poate explica de ce tratînd $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ cu HCl, în prima etapă se substituie o singură moleculă de amoniac cu un ion de clor rezultînd $[PtCl(NH_3)_3]^+$, următoarea substituție avînd loc în poziția *4* unde amoniacul este labilizat prin *efect trans* de către ionul de clor din poziția *2* (fig. 11—46 *b*).

Pentru interpretarea *efectului trans* al liganzilor se utilizează teoria polarizării și a legăturilor π.

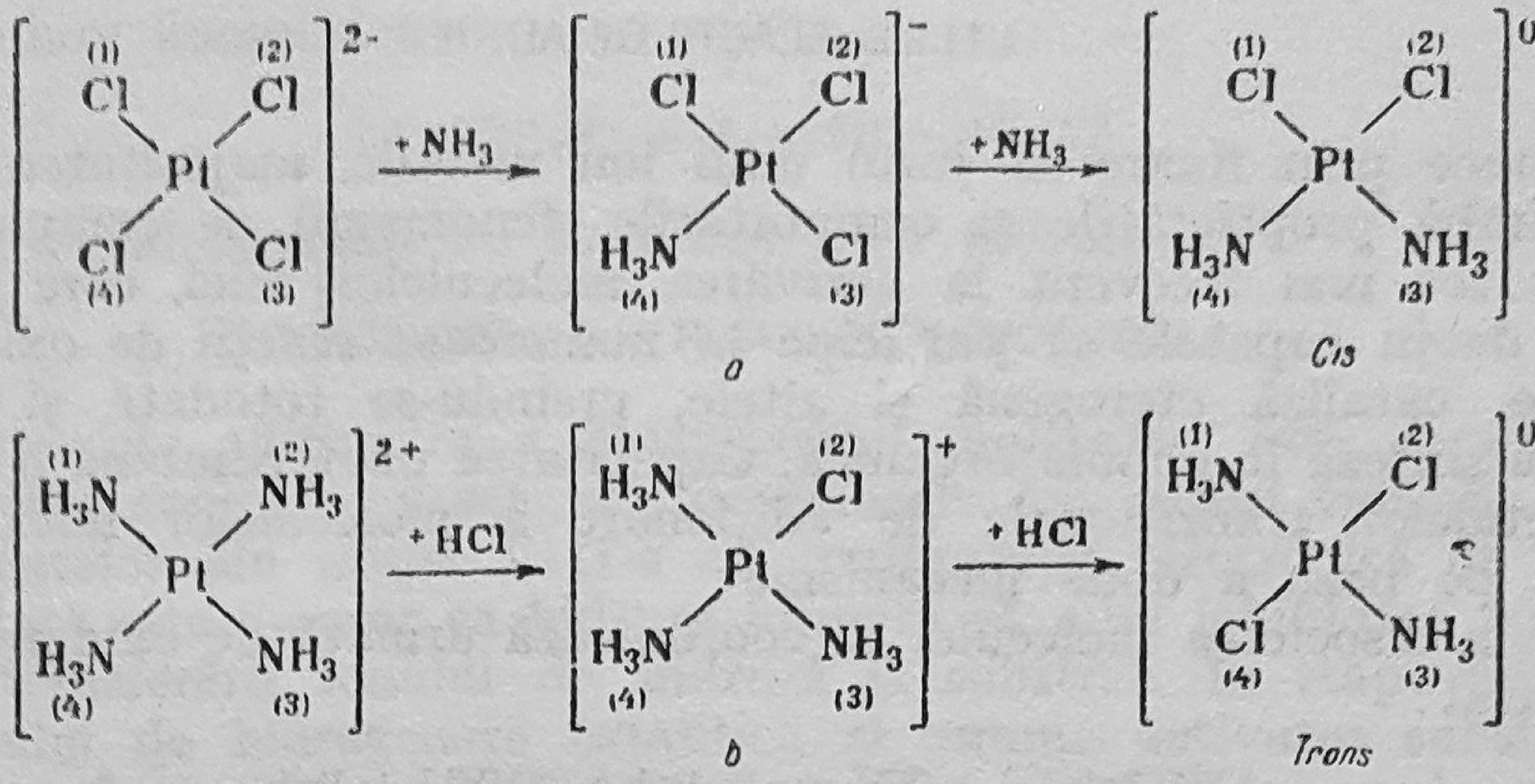


Fig. 11.46 Explicarea pe baza efectului *trans* a regulilor lui: *a* — Peyrone; *b* — Jörgensen.

Teoria polarizării elaborată de A. A. Grinberg, explică *efectul trans pe baza polarizabilității liganzilor.* Avînd un compus coordinativ cu o structură plan-pătrată și liganzi identici (A), dipolii induși în jurul ionului central se compensează doi cîte doi, în așa fel încît dipolul rezultant va fi zero (fig. 11—47). Prezența în ionul complex a unui ligand (*L*) diferit de liganzii (A), ce induce un dipol mai puternic decît aceștia, împiedică compensarea și astfel determină apariția în ionul central a unui dipol mai puțin pozitiv în direcția *trans*, opusă ligandului (*L*). Ca urmare, legătura dintre ionul metalic și ligandul (A) situat la capătul negativ al dipolului indus în ionul metalic, slăbește atracția dintre ligandul din poziția *trans* și ionul central, lungimea legăturii M-A crește și eliminarea ligandului din *trans* se poate realiza fără dificultăți. Totodată s-a observat că efectul *trans* al unui ligand este cu atît mai mare, cu cît legătura lui cu ionul metalic are un caracter covalent mai puternic.

În cazul liganzilor (*L*) cu activitate *trans* mare și cu proprietăți π donoare accentuate, dispunînd de un orbital liber, capabil să stabilească cu ionul metalic central legături π, *efectul trans* este atribuit și prezenței acestor legături. După cum se vede din figura 11—48, formării legăturii π îi corespunde o deplasare a densității electronice d_{xz} în direcția ligandului (*L*) cu o reducere în direcția opusă, deci în direcția ligandului X, fapt ce permite apropierea ligandului Y de regiunea dinspre ligandul X și coordinarea lui ca al cincelea ligand.

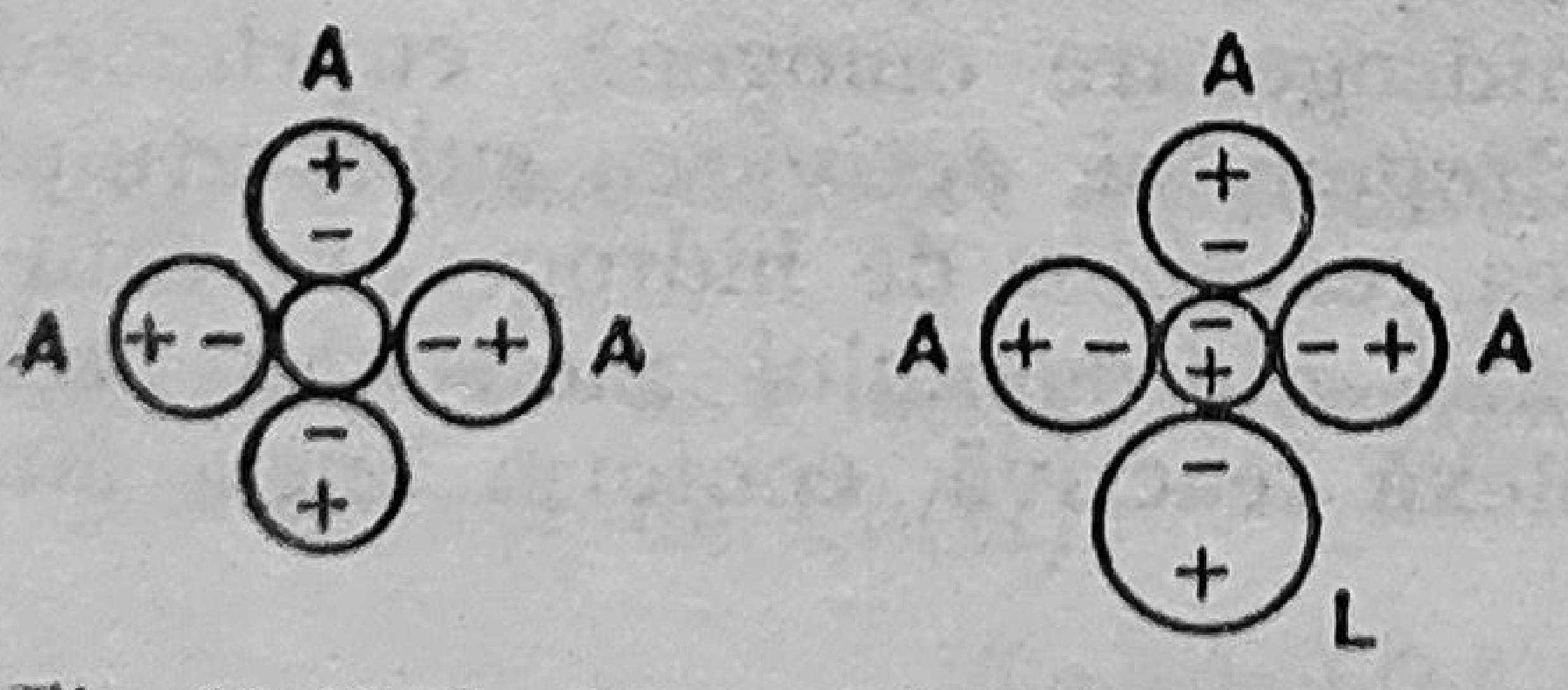


Fig. 11.47 Explicarea efectului *trans* pe baza polarizabilității liganzilor.

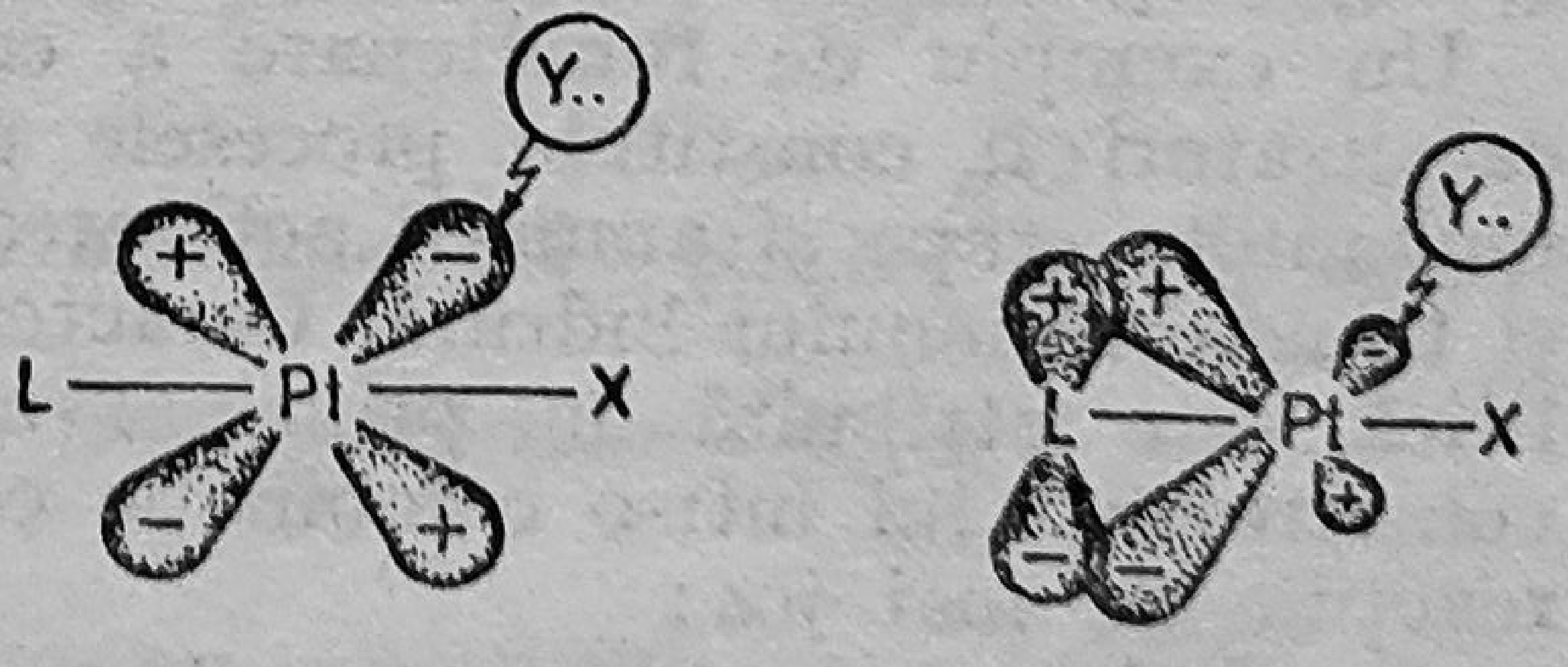


Fig. 11.48 Explicarea efectului *trans* pe baza formării legăturilor π.

11.11.2.2. REACŢII DE ADIŢIE

Deoarece prin fixare în jurul unui ion metalic, majoritatea liganzilor îşi schimbă proprietăţile şi comportările, fenomenul de complexare este utilizat tot mai frecvent la activarea moleculelor mici, care prin coordinare devin capabile să participe la numeroase reacţii de oxidare, carbonilare, cataliză eterogenă şi altele, creîndu-se totodată şi o direcţie nouă de sinteză în chimia organică. Capacitatea unor combinaţii complexe ale metalelor tranziţionale de adiţionare a moleculelor mici, se poate explica pe baza a două mecanisme:

— prin disocierea moleculei ce coordinează urmată de oxidarea atomului central:

$$[M(Pph_3)_3] + XY \rightleftharpoons [M(Pph_3)_2(X)(Y)] + Pph_3 \qquad (11-22)$$

unde: M = Ni, Pd, Pt; Pph_3-trifenilfosfină $(C_6H_5)_3P$

— prin coordinarea moleculei de adiţie fără disociere şi fără schimbarea stării de oxidare a atomului central:

$$[M(Pph_3)_2] + XY \rightleftharpoons [M(Pph_3)_2(XY)] \qquad (11-23)$$

Reacţiile sînt reversibile, iar proprietăţile complecşilor inclusiv cele catalitice, depind în mare măsură de natura metalului cît şi a liganzilor, adiţia oxidativă fiind o caracteristică generală a lor. Printre moleculele adiţionale se găsesc: hidrogenul, oxigenul, halogenii, acizii protonici, halogenurile alchilice şi metalice, acetilenele şi olefinele. De exemplu:

$$[RhCl(MPh_3)_3] + H_2 \rightleftharpoons [RhCl(H_2)(MPh_3)_3] \qquad (11-24)$$

$$[IrClCO(PPh_3)_2] + CO \rightleftharpoons [COIrClCO(PPh_3)_2] \qquad (11-25)$$

$$[IrClCO(PPh_3)_2] + SO_2 \rightleftharpoons [(SO_2)IrClCO(PPh_3)_2] \qquad (11-26)$$

11.12. COMBINAŢII COMPLEXE CU ACŢIUNE CATALITICĂ

Un număr tot mai mare de combinaţii complexe ale metalelor tranziţionale pot fi utilizate drept catalizatori de activitate şi selectivitate. Fenomenul se datoreşte capacităţii metalelor tranziţionale de a stabiliza prin coordinare fragmente moleculare şi intermediari de reacţie, de a coordina liganzi prin legături σ şi π şi de a-şi labiliza prin inserţie în special legăturile M-C şi M-H.

Un exemplu de funcţionare a combinaţiilor complexe în calitate de catalizatori îl constituie procesele de hidrogenare omogenă, cuprinzînd mai multe etape şi anume: activarea hidrogenului, activarea substratului şi transferul ionului hidrură. Caracteristica reacţiilor de hidrogenare catalitică este atribuită în principal activării hidrogenului molecular prin cointeresarea lui într-o combinaţie complexă reactivă, conform uneia din reacţiile de mai jos:

— scindare heterolitică:

$$[RuCl_6]^{3-} + H_2 \rightleftharpoons [RuCl_5H]^{3-} + H^+ + Cl^- \qquad (11-27)$$

— scindare homolitică:

$$2[Co(CN)_5]^{3-} + H_2 \rightleftharpoons 2[Co(CN)_5H]^{3-} \qquad (11-28)$$

— adiția hidrogenului cu formarea unei hidruri:

$$[Ir^{I}Cl(CO)(PPh_3)_2] + H_2 \rightleftharpoons [Ir^{III}H_2Cl(CO)(PPh_3)_2] \qquad (11-29)$$

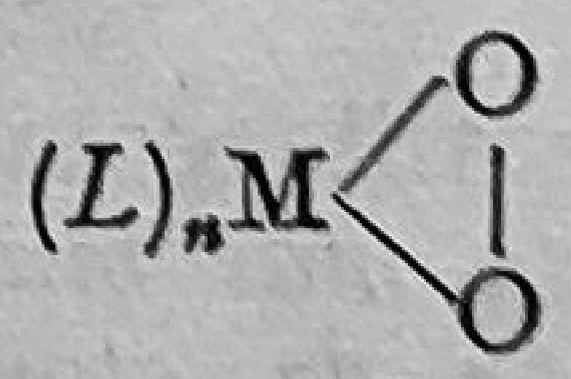
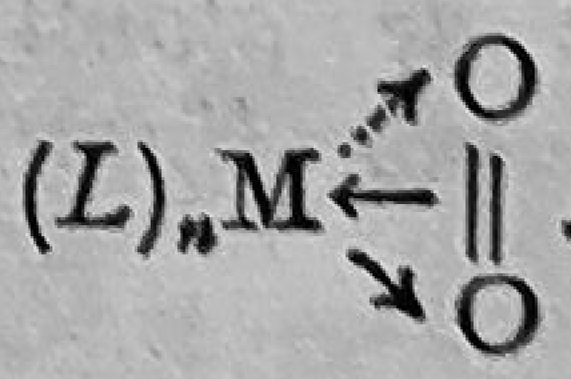
Proprietatea de adiționare a hidrogenului molecular, este caracteristică combinațiilor complexe nesaturate coordinativ (cu poziții vacante active), ale elementelor din grupa VIII-a cu configurație electronică de la d^6 la d^8. Totodată este necesar ca hidrura formată să aibă labilitatea corespunzătoare transferării ionului de hidrură la substrat. În etapa următoare a procesului de hidrogenare catalitică și anume activarea substratului, probabil se formează un compus intermediar avînd hidrogenul molecular și olefina coordinați în jurul ionului metalic, stimulînd activarea moleculei substratului.

11.13. COMBINAȚII COMPLEXE CONȚINÎND OXIGENUL CA LIGAND

Denumiți și transportori sintetici de oxigen, compușii din această clasă, reprezintă un mare interes pentru biochimie în elucidarea problemelor privind legarea oxigenului în transportorii de oxigen naturali cum sînt hemoglobina și hemocianina, constituind un fel de model de studiere a mecanismelor de oxigenare reversibilă. Dintre combinațiile complexe capabile să fixeze reversibil oxigenul, în realitate *aducți*, cele mai importante derivă de la metalele tranziționale din grupa VIII cum sînt: Co, Ni, Rh, Ir, Pd și Pt, precum și de la Mn, Re și Cu.

În general, *aducții* sînt *produși de asociere cristalizați, în care un component* în cazul de față oxigenul, *este înglobat în rețeaua cristalină a substanței gazdă, un compus coordinativ al metalelor tranziționale* amintite. Între cei doi parteneri se stabilesc legături de atracție slabe, compușii de acest gen existînd numai la temperatura normală. Prin reacții de dizolvare sau topire, ei se descompun cu degajare de oxigen. Natura legăturii metal-oxigen poate fi:

— legătură M-O de tipul σ analoagă celei din compușii peroxidici $R_1{-}O{-}O{-}R_2$, de exemplu: $[(L)_nM{-}O{-}O{-}M(L)_n]$;

— legături M-O de tipul σ analoage peroxizilor:  sau de tipul π asemănătoare oxigenului din hemoglobină: . În cele ce urmează se dau cîteva exemple de transportori de oxigen:

— aducți de Co(II):

$$[(Co\text{-}Salen)_2O_2L_2]; \quad [(Co\text{-}Salen)_2O_2(DMF)_2];$$

$$[(Co\text{-}Salen)_2O_2py_2]; \quad [(Co\text{-}Salen)_2O_2(DMSO)_2];$$

unde: L este moleculă de solvent sau ligand bidentat; DMF — dimetilformamidă; DMSO — dimetilsulfoxid; py — piridină; Co — Salen: bază Schiff tetradentată;

— aducţi de iridiu şi rodiu:

$$[O_2IrCl(CO)(PPh_3)_2]; \quad [O_2Rh(P-P)_2]PF_6$$

unde: $P-P = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$;

— aducţi de Ni, Pd şi Pt de tipul:

$$[M(PPh_3)_3O_2].$$

11.14. COMBINAŢII COMPLEXE CONŢINÎND AZOTUL CA LIGAND

Noua clasă a complecşilor metalelor tranziţionale conţinînd azot molecular, are o importanţă deosebită din punct de vedere teoretic, deoarece ar putea contribui la elucidarea mecanismelor de conversie biologică a azotului la amoniac de către bacterii şi totodată ar putea permite sinteza amoniacului prin hidrogenarea catalitică omogenă a azotului în condiţii normale de presiune şi temperatură. O serie de metale tranziţionale, în primul rînd cele din grupa VIII cum sînt: Ru(II), Os(II), Co(II), Fe(II), Rh(I), Ir(I), Ni(O), Pt(O), precum şi Re(I), Mo(O), Cr(I), W(O) pot forma următoarele tipuri de complecşi cu azot molecular:

— combinaţii cu o singură moleculă de azot de tipul $[L_nM-N_2]$ cum sînt: $[Ru(NH_3)_5N_2]X_2$, $[Os(NH_3)_5N_2]X_2$, $[Fe(H_2L_3N_2]$, $[CoH_2L_3N_2]$, $[RuCl_2L_3N_2]$, $[Ru(PPh_3)_3H_2N_2]$ unde: $L = H_2O$, NH_3, py; $X = Cl^-$, Br^-, I^-, BF_4^-, PF_6^-;

— combinaţii cu două molecule de azot de tip $[L_nM(N_2)_2]$ cum sînt: $[Ruen_2(N_2)_2]X_2$ şi $[Os(NH_3)_4(N_2)_2]X_2$;

— combinaţii binucleare cu azotul în punte: $[L_nM-N=N-ML_2]$.

Sinteza acestor compuşi se poate realiza fie prin fixarea N_2 direct de către complecşii corespunzători, fie prin reacţii între complecşi şi substanţe capabile să genereze azot prin descompunere cum sînt hidrazina, amoniacul, azidele organice, etc.

11.15. COMBINAŢII COMPLEXE POLINUCLEARE

Combinaţiile complexe polinucleare, sînt *combinaţii coordinative ce conţin doi sau mai mulţi ioni metalici centrali legaţi între ei prin intermediul unor grupe de atomi ce funcţionează ca punţi, prin intermediul atomilor donori ai unor liganzi coordinaţi sau prin legături metal-metal.*

11.15.1. COMBINAŢII COMPLEXE POLINUCLEARE CU PUNŢI

Structural combinaţiile polinucleare cu punţi au la bază modelul octaedric, cele cu o punte rezultînd din unirea a două octaedre printr-un vîrf, cele cu două punţi corespund unirii a două octaedre printr-o muchie comună, iar cele cu trei punţi, printr-o faţă comună. Dintre grupările ce pot funcţiona ca punţi amintim: hidroxo (—OH), oxo (—O), peroxo (—O_2), amino (—NH_2), cloro (Cl^-), nitro (NO_2^-), sulfato (SO_4^{2-}), etc.

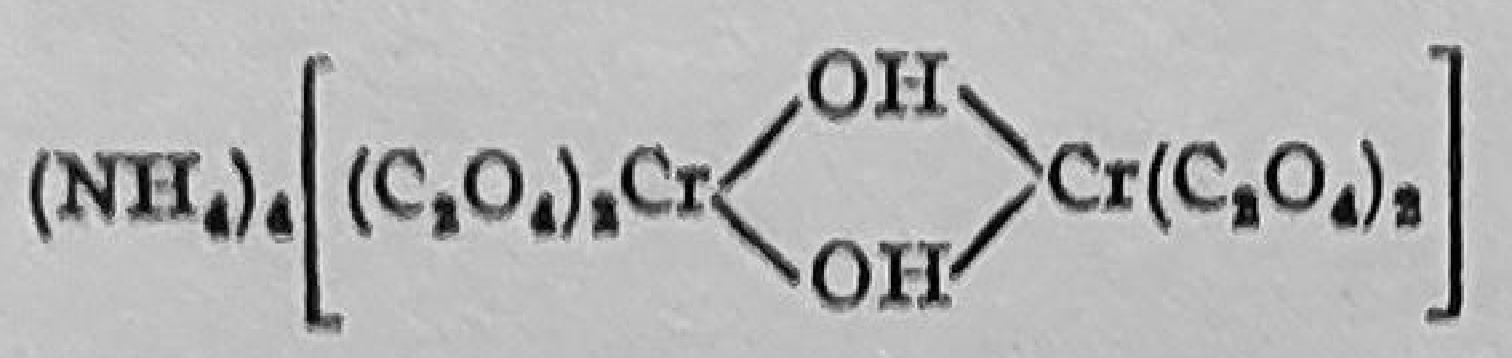
Denumirea complecşilor polinucleari se face întocmai ca în cazul celor mononucleari, în plus adăugîndu-se înaintea denumirii grupărilor din punte litera μ, de exemplu:

— *combinaţii complexe binucleare cu o punte:*

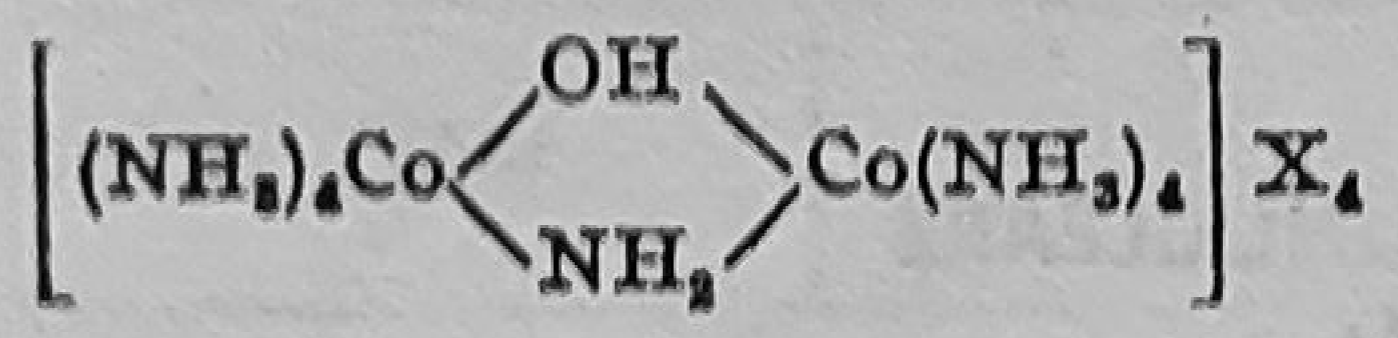
$[(NH_3)_5Co-O-O-Co(NH_3)_5]X_4$ — **halogenura decaammin-μ-peroxodicobalt (III);**

$[(NH_3)_5Co-NH_2-Co(NH_3)_5]X_5$ — **halogenura decaammin-μ-aminodicobalt (III);**

— *combinaţii complexe binucleare cu două punţi:*

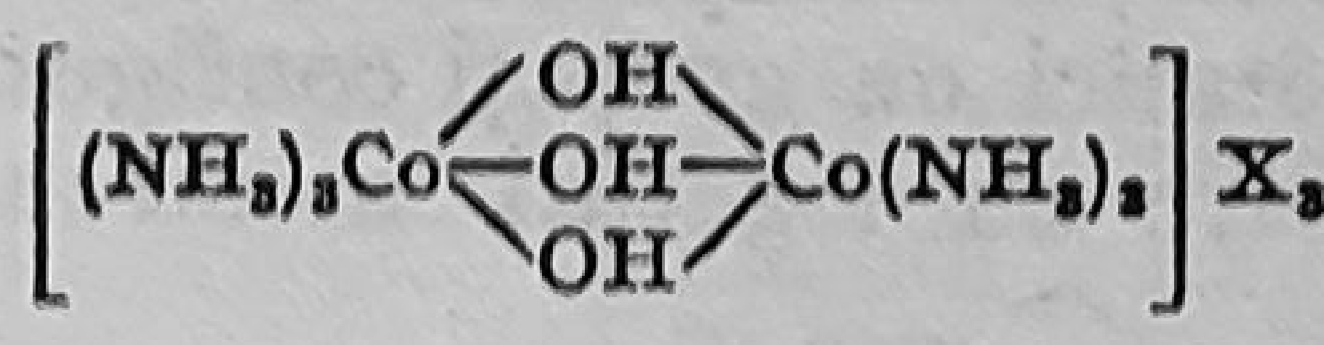


— **tetraoxalato-μ-dihidroxodicromat (III) de amoniu;**

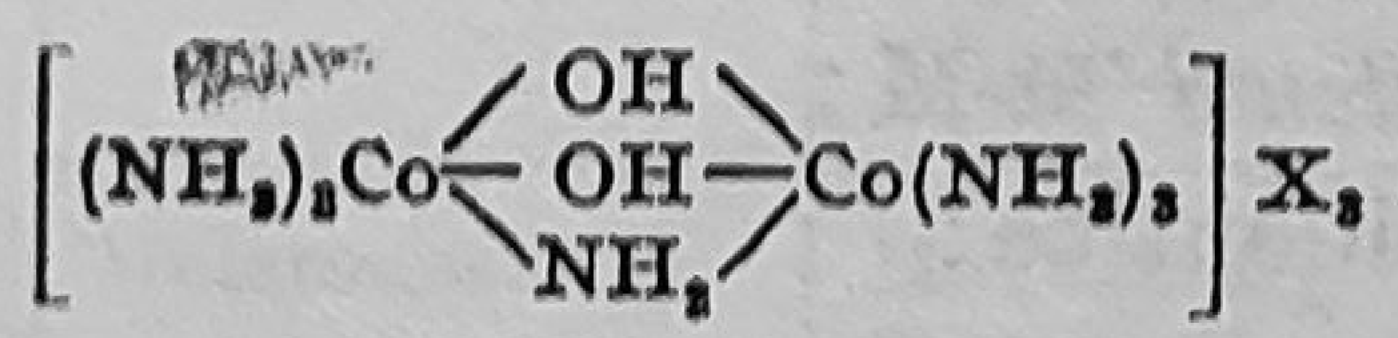


— **halogenura octaammin-μ-hidroxo-μ-amino-dicobalt (III);**

— *combinaţii complexe binucleare cu trei punţi:*

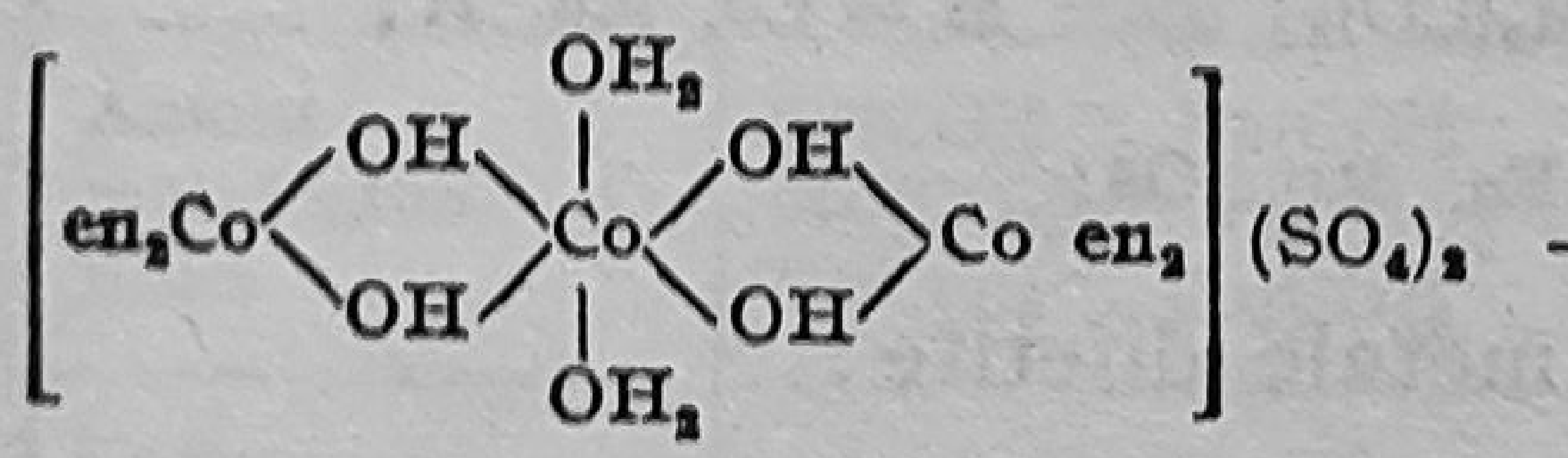


— **halogenura hexaammin-μ-trihidroxodicobalt (III)**



— **halogenura hexaammin-μ-dihidroxo-μ-aminodicobalt (III);**

— *combinaţii complexe trinucleare cu patru punţi:*



— **sulfatul diacvotetrakis (etilendiamin)-μ-tetrahidroxocobalt (II), dicobalt (III).**

11.15.2. COMBINAŢII COMPLEXE POLINUCLEARE AVÎND CA LIGANZI COMBINAŢII COMPLEXE MONONUCLEARE

Unele combinaţii complexe mononucleare conţinînd atomi donori, cum sînt carbonul, azotul, oxigenul şi sulful pot funcţiona ca liganzi ai combinaţiilor complexe polinucleare din cauza tendinţei de a realiza un număr de coordinare mai mare. De exemplu Ni^{2+} formează cu mercaptanul sau cu β-mercaptoetilamina ($NH_2CH_2CH_2SH$) compuşi cu structură plan-pătrată (fig. 11—49). Complecşi asemănători se întîlnesc şi la Pd:

$$[Pd\{Ni(NH_2CH_2CH_2S)_2\}_2]^{2+};\ [Ni\{Pd(NH_2CH_2CH_2S)_2\}_2]^{2+}.$$

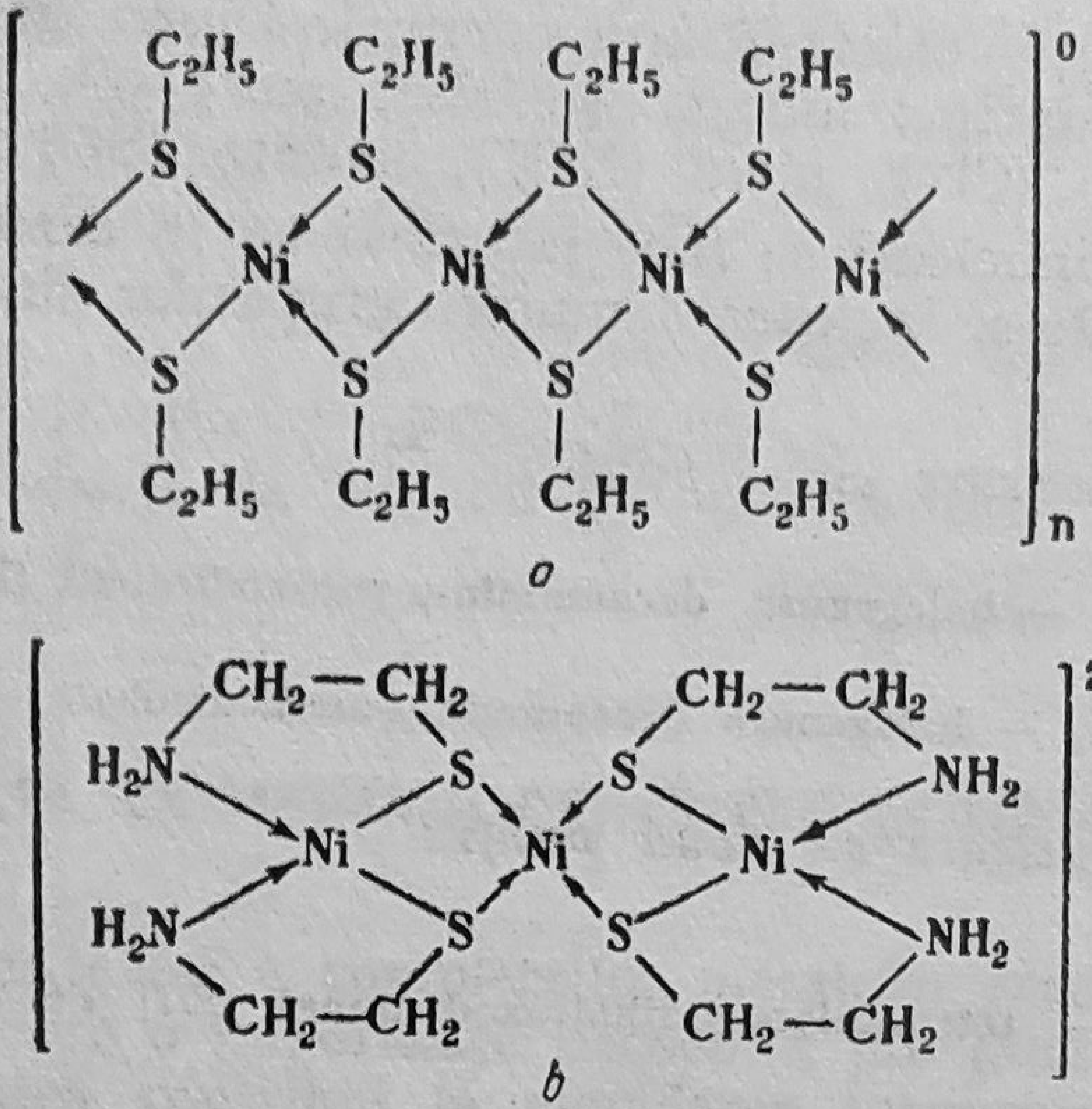


Fig. 11.49 Combinații complexe polinucleare de nichel cu:
a — mercaptanul; *b* — β-mercaptoetilamina.

11.15.3. COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE CU LEGĂTURI METAL-METAL

În cadrul acestei grupe distingem combinații complexe cu una sau mai multe legături covalente între atomi metalici cu aceeași configurație electronică și combinații complexe polinucleare cu legături metal-metal de tip donor.

Complecși polinucleari conținînd legături covalente M-M:

— complecși cu legături M-M între metale identice:

$$[(CN)_5Co-Co(CN)_5]^{6-} \text{ și } [I(CNPh)_4Co-Co(CNPh)_4I]^{2+};$$

$$[M_2(CO)_{10}] \text{ unde } M = Mn,\ Tc,\ Re;\ [M_2(CO)_8] \text{ unde } M = Co,\ Rh,\ Ir;$$

$$[M_3(CO)_{12}] \text{ unde } M = Fe,\ Ru,\ Os;$$

— complecși cu legături M-M între metale diferite:

$$[Ph_2Pb\{Fe(CO)_4\}_2];\ [Ph_2M'-M(CO)_5] \text{ unde } M' = Ge,\ Sn,\ Pb;\ M = Mn,\ Re;$$

$$[In\{Co(CO)_4\}];\ [Tl\{Co(CO)_4\}_2];\ [X_2Ga-Co(CO)_4];\ [Ph_3PAu-Co(CO)_4];$$

$$[Ph_3P\ Au-Mn(CO)_5];\ [Ph_3PAu-W(CO)_5Ph];$$

Complecși polinucleari conținînd legături M-M de tip donor:

$SnCl_2$ formează cu sărurile de Pt(II) sau Rh(II) combinații cu legături covalente de tip donor Sn → Pt sau Rh, de exemplu:

$$[Pt(SnCl_3)_5]^{3-};\ [PtSn_4Cl_4]^{4+};\ [Rh_2Sn_4Cl_{14}]^{4-}$$

De asemenea se cunosc și alți complecși printre care menționăm:

$$(Ph_3P)_2[PtClSnCl_3];\ [(CH_3)_4N]_4[Rh_2Sn_4Cl_{14}];\ (Ph_3P)_3[MSnCl_3], \text{ unde } M = Cu,\ Ag,\ Au.$$

11.16. METALCARBONILII

Metalcarbonilii constituie un tip special de *combinații complexe ale elementelor tranziționale din subgrupele VI—VIII plus vanadiul, avînd în calitate de liganzi molecule de monoxid de carbon, fixate prin legături π de tip donor-acceptor (dative).*

11.16.1. CLASIFICARE

Principalii metalcarbonili se pot clasifica în : *mononucleari, polinucleari, heteronucleari, anioni metalcarbonilici, cationi metalcarbonilici și complecși micști cu carbonili* (tabela 11—9).

Tabela 11—9

Clasificarea metalcarbonililor

Tipul	*Principalii reprezentanți*
Mononucleari	$Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$, $Os(CO)_5$, $V(CO)_6$, $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$
Polinucleari	$Ir_2(CO)_8$, $Rh_2(CO)_8$, $Co_2(CO)_8$, $Fe_2(CO)_9$, $Ru_2(CO)_9$ $Os_2(CO)_9$ $Mn_2(CO)_{10}$, $Tc_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$, $Fe_2(CO)_{10}$, $Co_2(CO)_{10}$ $Ru_2(CO)_{10}$, $Rh_2(CO)_{10}$, $Os_2(CO)_{10}$, $Ir_2(CO)_{10}$, $Fe_3(CO)_{12}$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$, $Co_4(CO)_{12}$, $Rh_4(CO)_{12}$, $Ir_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$, $Ir_6(CO)_{16}$
Heteronucleari	$MnCo(CO)_9$, $Fe_2Ru(CO)_{12}$, $MnRe(CO)_{14}$, $Mn_2Ru(CO)_{14}$, $ReCo(CO)_9$, $Ru_2Os(CO)_{12}$, $Mn_2Fe(CO)_{14}$, $Mn_2Os(CO)_{14}$, $MnRe(CO)_{10}$, $RuOs_2(CO)_{12}$, $Re_2Fe(CO)_{14}$, $Re_2Os(CO)_{14}$, $FeRu_2(CO)_{12}$, $Co_2Rh_2(CO)_{12}$, $Co_2Rh_4(CO)_{16}$
Anioni metalcarbonilici	$Cr(CO)_5^{2-}$, $Fe(CO)_4^{2-}$, $Fe_2(CO)_8^{2-}$, $Nb(CO)_6^{-}$, $Mo(CO)_5^{2-}$, $Ru(CO)_4^{2-}$, $Fe_3(CO)_{11}^{2-}$, $Ta(CO)_6^{-}$, $W(CO)_5^{2-}$, $Co(CO)_4^{2-}$, $Ni_2(CO)_6^{2-}$, $Ni_3(CO)_8^{2-}$
Cationi metalcarbonilici	$Mn(CO)_6^{+}$, $Tc(CO)_6^{+}$, $Re(CO)_6^{+}$ $HFe(CO)_5^{+}$, $HRu_3(CO)_{12}^{+}$, $HOs_3(CO)_{12}^{+}$ $Mn(CO)_5(PPh_3)_2^{+}$, $Re(CO)_4(PPh_3)_2^{+}$, $Co(CO)_3(PPh_3)_2^{+}$, $Os(CO)_4(PPh_3)_2^{+}$, $Tc(CO)_3(PPh_3)_2^{+}$, $Ir(CO)_4(PPh_3)_2^{+}$
Complecși micști	$[MX(CO)L_2]$; M = Ir, Rh ; X = Cl, I, SCN ; L = Ph_3, $AsPh_3$; $[O_2IrCl(CO)(PPh_3)_2]$; $[MX_2(CO)_2(PPh_3)_2]$; M = Mo, W, X = Cl, Br ; $[Pt(NH_3)_3(CO)_2]Cl_2$

Metalcarbonilii mononucleari de tip $M(CO)_n$, $n = 4, 5, 6$ conțin un singur atom de metal în moleculă, cu număr atomic par, excepție făcînd $V(CO)_6$, compus al ${}_{23}V$ cu număr atomic impar.

Metalcarbonilii polinucleari de tip $M_x(CO)_n$, $x = 2, 3, 4, 6$; $n = 8, 9, 10, 12, 16$ conțin doi sau mai mulți atomi legați în punte, în special atomi ai metalelor cu număr atomic impar; și în acest caz întîlnim excepții: $Fe_2(CO)_9$, $Ru_2(CO)_9$, $Os_2(CO)_9$, $Fe_3(CO)_{12}$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$, metalele de la care derivă avînd numere atomice pare ($_{26}Fe$, $_{44}Ru$ și $_{76}Os$).

Metalcarbonilii heteronucleari întrunesc în aceeași moleculă două sau mai multe metale diferite, de exemplu: $MnCo(CO)_9$, $Fe_2Ru(CO)_{12}$ și alții.

Prin înlocuirea unui ligand CO cu o pereche de electroni, rezultă *anioni izoelectronici* cum sînt: $Cr(CO)_5^{2-}$, $Mo(CO)_5^{2-}$, etc. De remarcat faptul că unele metale printre care se află Nb și Ta, deși nu formează carbonili neutri, pot constitui anioni metalcarbonilici de tipul $Nb(CO)_6^-$ și $Ta(CO)_6^-$. De asemenea Ni în mod obișnuit, reprezentat printr-un singur carbonil $Ni(CO)_4$, poate fi regăsit în mai mulți anioni metalcarbonilici: $Ni_2(CO)_6^{2-}$, $Ni_3(CO)_8^{2-}$, $Ni_4(CO)_9^{2-}$ și $Ni_5(CO)_9^{2-}$. Prin înlocuirea unui atom metalic dintr-un compus neutru polinuclear, cu un metal cu $Z-1$, rezultă anioni heteronucleari: $MnCr(CO)_{10}^-$, $CoFe(CO)_8^-$, $Fe_2Mn(CO)_{12}^-$.

Cationii metalcarbonilici pot fi de tipul $M(CO)_n^+$, de exemplu: $Mn(CO)_6^+$, $Tc(CO)_6^+$, $Re(CO)_6^+$; derivați substituiți cu fosfine: $Mn(CO)_5(PPh_3)_2^+$, $Co(CO)_3(PPh_3)_2^+$ etc., sau derivați rezultați prin protonarea metalcarbonililor cu acizi puternici: $HFe(CO)_5^+$, $HRu_3(CO)_{12}^+$, $HOs_3(CO)_{12}^+$, ș.a.m.d.

Complecșii micști cu carbonili ai metalelor tranziționale, în special cei cu iridiu $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ sau rodiu, prezintă un deosebit interes datorită acțiunii catalitice sau în bioanorganică, constituind modele de transportori sintetici de oxigen: $[O_2IrCl(CO)(PPh_3)_2]$.

11.16.2. METODE DE PREPARARE

a) Prin sinteză directă, tratînd pulbere metalică cu monoxid de carbon la temperaturi cuprinse între 60°—200°C și presiuni de 150—200 atmosfere (procedeul Mond):

$$M + nCO \xrightleftharpoons{60°-200°C} M(CO)_n \qquad (11-30)$$

Pe această cale se sintetizează $Ni(CO)_4$ și $Fe(CO)_5$.

b) Reducerea metalului, concomitent cu carbonilarea lui în atmosferă de CO la presiuni ridicate, plecînd de la oxizi, sulfuri, halogenuri, acetați sau complecși, cu agenți reducători cum sînt metalele active (Na, Mg, Zn), hidrurile de Al și Li, alchilii de aluminiu, hidrogenul și alții. Uneori chiar CO poate funcționa în dublă calitate de ligand și reducător. Dintre numeroasele procedee de sinteză a metalcarbonililor pe aceste principii menționăm:

— $Re_2(CO)_{10}$, $Tc_2(CO)_{10}$, $Os(CO)_5$, $Os_3(CO)_{12}$ și $Co_2(CO)_8$ prin reacții dintre Re_2O_7, Tc_2O_7, OsO_4 sau CoO cu monoxid de carbon, de exemplu:

$$Re_2O_7 + 17CO \xrightarrow{250°C,\ 400\ atm.} Re_2(CO)_{10} + 7CO_2 \qquad (11-31)$$

— $Ni(CO)_4$ și $Co_2(CO)_8$ prin reducerea NiS și CoS cu monoxid de carbon, în cazul CoS în prezență de cupru metalic:

$$2CoS + 8CO + 4Cu = Co_2(CO)_8 + 2Cu_2S \qquad (11-32)$$

$Ni(CO)_4$ se poate obţine şi prin reducerea $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ cu CO:

$$[Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 5CO + 2H_2O = Ni(CO)_4 + (NH_4)_2CO_3 + 2NH_4Cl + 2NH_3 \qquad (11-33)$$

— $Co_2(CO)_8$ din reducerea $CoCO_3$ sau a $Co(CH_3COO)_2$ cu hidrogen molecular în prezenţă de monoxid de carbon:

$$2Co(CH_3COO)_2 + 2H_2 + 8CO = Co_2(CO)_8 + 4CH_3COOH \qquad (11-34)$$

— $Rh_4(CO)_{12}$ şi $Ir_4(CO)_{12}$ din reducerea clorurilor hidratate cu monoxid de carbon:

$$4RhCl_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow[-2Cl_2,\ 3H_2O]{+8CO,\ 100°C} 4Rh(CO)_2Cl_2 \xrightarrow[-4Cl_2]{+4CO;\ H_2O} Rh_4(CO)_{12} \qquad (11-35)$$

— $Mn_2(CO)_{10}$ din reducerea $MnCl_2$ cu sodiubenzofenonă în tetrahidrofuran la 35 atm. de monoxid de carbon.

— $Mo(CO)_6$ şi $W(CO)_6$ din reducerea $MoCl_5$ şi WCl_5 cu sodiu metalic sau trietil-aluminiu în atmosferă de CO la 120°—130°C şi 30—50 atm.

— $Cr(CO)_6$ din reducerea $CrCl_3$ cu CO în prezenţă de Al şi $AlCl_3$ în benzen, la 140°C şi 300—350 atm., sau cu trietil-aluminiu în eter la 120°—130°C şi 30—50 atm. Reducerea se poate realiza şi cu $LiAlH_4$ în eter la 65°C şi 100 atm.:

$$CrCl_3 + 6CO + Al \xrightarrow{+AlCl_3,\ \text{în benzen}} Cr(CO)_6 + AlCl_3 \qquad (11-36)$$

$$CrCl_3 + 6CO + LiAlH_4 \xrightarrow{\text{în eter}} Cr(CO)_6 + AlCl_3 + LiH + 3/2H_2 \qquad (11-37)$$

— $V(CO)_6$ din reducerea VCl_3 cu Na în atmosferă de CO la 160°C şi 200 atm.:

$$VCl_3 + 6CO + 4Na \xrightarrow{160°C} Na[V(CO)_6] + 3NaCl \qquad (11-38)$$

$$Na[V(CO)_6] + HCl \rightarrow V(CO)_6 + NaCl + 1/2H_2 \qquad (11-39)$$

c) Prin reacţia dintre halogenurile unor metale cum ar fi $CoCl_2$ sau WCl_6 cu pentacarbonilul de fier în atmosferă de hidrogen cînd rezultă $Co_2(CO)_8$ sau $W(CO)_6$, de exemplu:

$$2CoCl_2 + 2Fe(CO)_5 \xrightarrow{70°C} Co_2(CO)_8 + 2FeCl_2 + 2CO \qquad (11-40)$$

d) Carbonilii polinucleari se pot obţine prin transformarea carbonililor mononucleari sub acţiunea radiaţiilor ultraviolete, de exemplu:

$$2Fe(CO)_5 \xrightarrow{h\nu} Fe_2CO)_9 + CO \qquad (11-41)$$

$$2Ru(CO)_5 \xrightarrow{h\nu} Ru_2(CO)_9 + CO \qquad (11-42)$$

sau prin încălzirea unor metalcarbonili, procedee care favorizează dimerizarea sau polimerizarea:

$$2Ru(CO)_5 \xrightarrow[\text{în benzen}]{50°C} Ru_2(CO)_9 + CO \qquad (11-43)$$

$$2Co_2(CO)_8 \xrightarrow{51°-60°C} Co_4(CO)_{12} + 4CO \qquad (11-44)$$

$$3Fe_2(CO)_9 \xrightarrow[\text{în toluen}]{70°C} Fe_3(CO)_{12} + 3Fe(CO)_5 \qquad (11-45)$$

e) Sinteza metalcarbonililor heteronucleari se realizează pe două căi de bază:

— cuplarea unor halogenuri metalcarbonilice cu sărurile anionilor metalcarbonilici:

$$Re(CO)_5Cl + NaMn(CO)_5 = (CO)_5ReMn(CO)_5 + NaCl \qquad (11-46)$$

$$Mn(CO)_5Br + NaCo(CO)_4 = (CO)_5MnCo(CO)_5 + NaBr \qquad (11-47)$$

— condensarea unor carbonili mai simpli prin încălzire sau sub acțiunea radiațiilor ultraviolete:

$$3Fe(CO)_5 + Ru_3(CO)_{12} \xrightarrow{110°C} Fe_2Ru(CO)_{12} + FeRu_2(CO)_{12} + 3CO \qquad (11-48)$$

$$3Mn_2(CO)_{10} + Ru_3(CO)_{12} \xrightarrow{205°C} 3(CO)_5MnRu(CO)_4Mn(CO)_5 \qquad (11-49)$$

f) Anionii metalcarbonilici se obțin prin reducerea unor carbonili binucleari cu metale alcaline sau amalgame:

$$Mn_2(CO)_{10} + 2Na = 2Na[Mn(CO)_5] \qquad (11-50)$$

$$Co_2(CO)_8 + 2Na = 2Na[Co(CO)_4] \qquad (11-51)$$

11.16.3. STRUCTURA METALCARBONILILOR

În general molecula de CO poate fi legată de metale în trei moduri diferite (fig. 11—50): ca grupă terminală (1), sub formă de punte dublă bimetalică (2) sau de punte triplă, trimetalică (3).

În metalcarbonili, atomul metalic se află în stare de oxidare joasă, de obicei zero sau ±1. Aceasta explică de ce prin tratarea pentacarbonilului de fier cu acid sulfuric, se produce o reacție energică cu degajare de hidrogen molecular, comparabilă cu reacția de dizolvare a fierului metalic:

$$Fe(CO)_5 + H_2SO_4 = FeSO_4 + 5CO + H_2 \qquad (11-52)$$

Cu toate că monoxidul de carbon, este o bază Lewis slabă, el poate acționa ca ligand față de metalele tranziționale, coordinînd în jurul lor prin atomul de carbon, cărora le donează o pereche de electroni neparticipanți, formînd o legătură de tip σ (fig. 6—29). Practic un orbital σ al atomului de carbon ocupat cu doi electroni, se suprapune peste un orbital σ liber al metalului. Totodată molecula de CO dispunînd de orbitali de antilegătură p_π vacanți, se combină cu orbitalii de simetrie potrivită ai metalului (d_π) formînd legături π prin donare inversă de electroni dintr-un orbital d ocupat al metalului la un orbital de antilegătură al moleculei de monoxid de carbon. În cele din urmă, metalul realizează configurația electronică a gazului nobil următor:

$_{28}Ni(CO)_4$;   28 + (2×4) = 36; ($_{36}Kr$)

$_{74}W(CO)_6$;   74 + (2×6) = 86; ($_{86}Rn$)

Avînd straturile de electroni complete, metalcarbonilii mononucleari, au proprietăți diamagnetice,

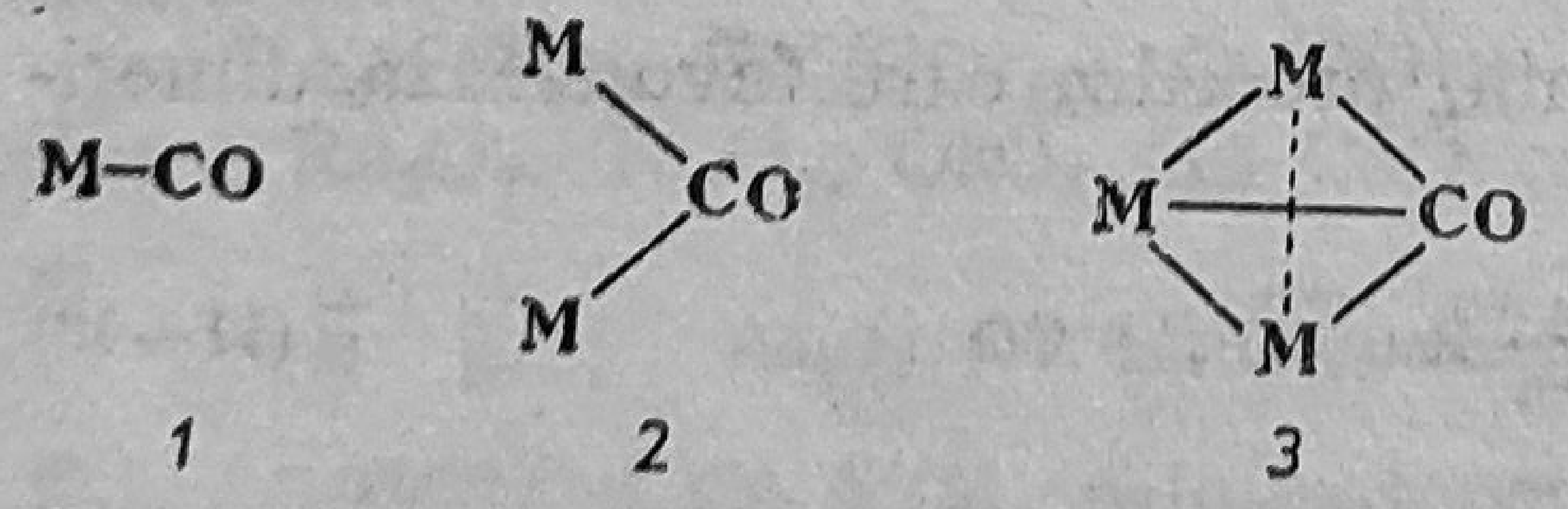


Fig. 11.50 Modurile de legare a moleculei de CO de metale:
1 — grupă terminală; *2* — punte dublă bimetalică; *3* — punte triplă trimetalică.

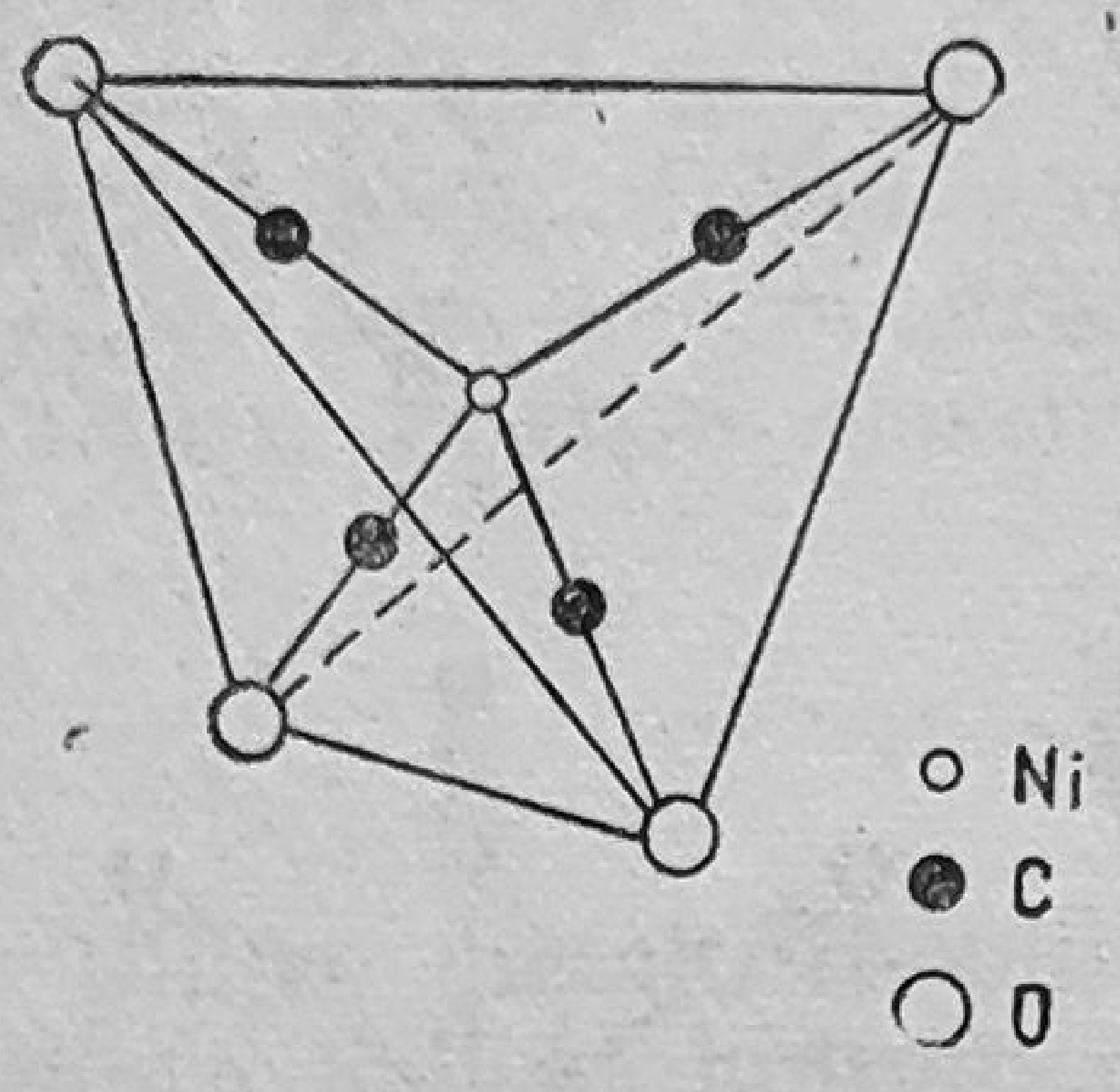


Fig. 11.51 Structura tetraedrică a $Ni(CO)_4$.

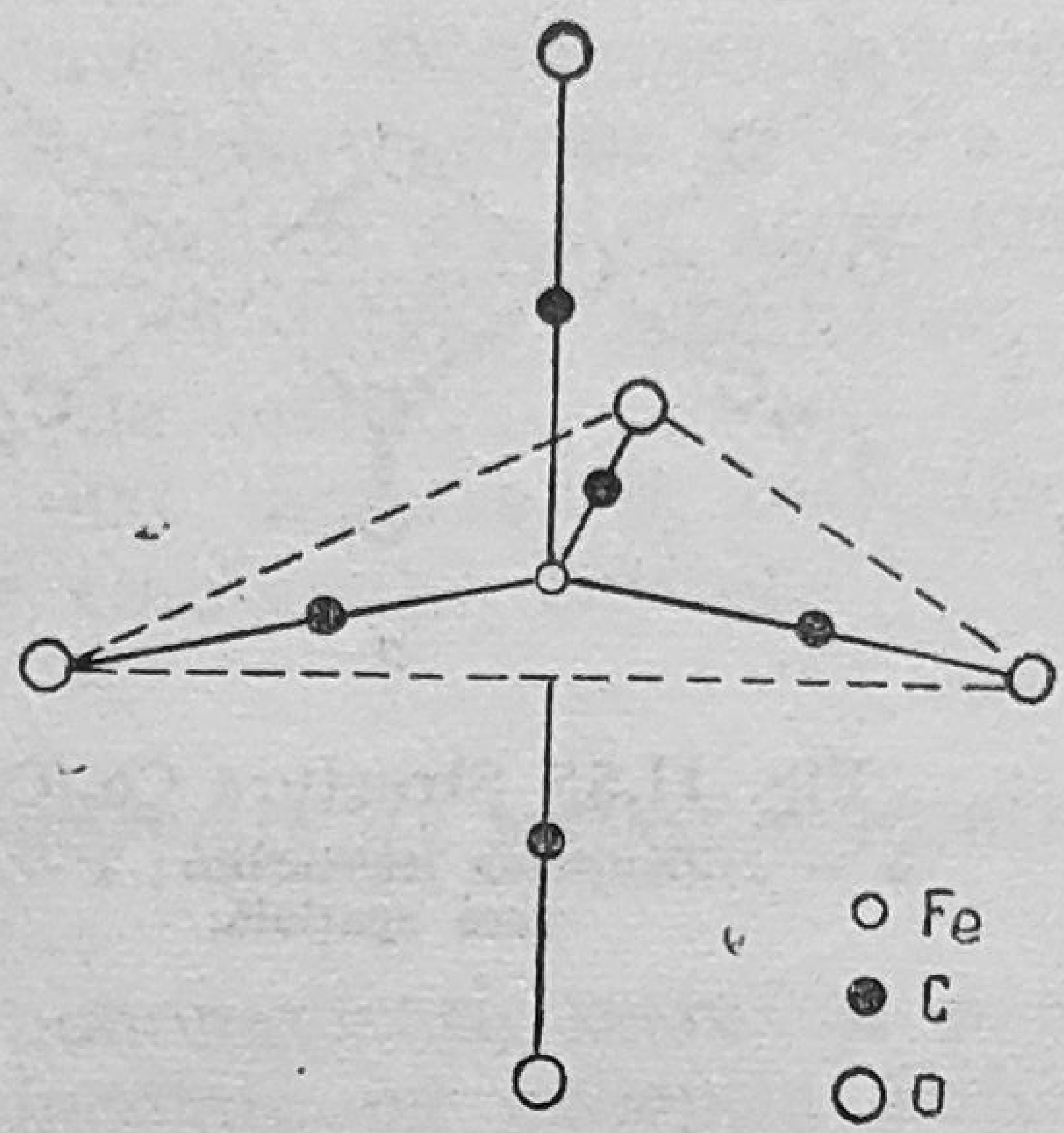


Fig. 11.52 Structura trigonal-bipiramidală a $Fe(CO)_5$.

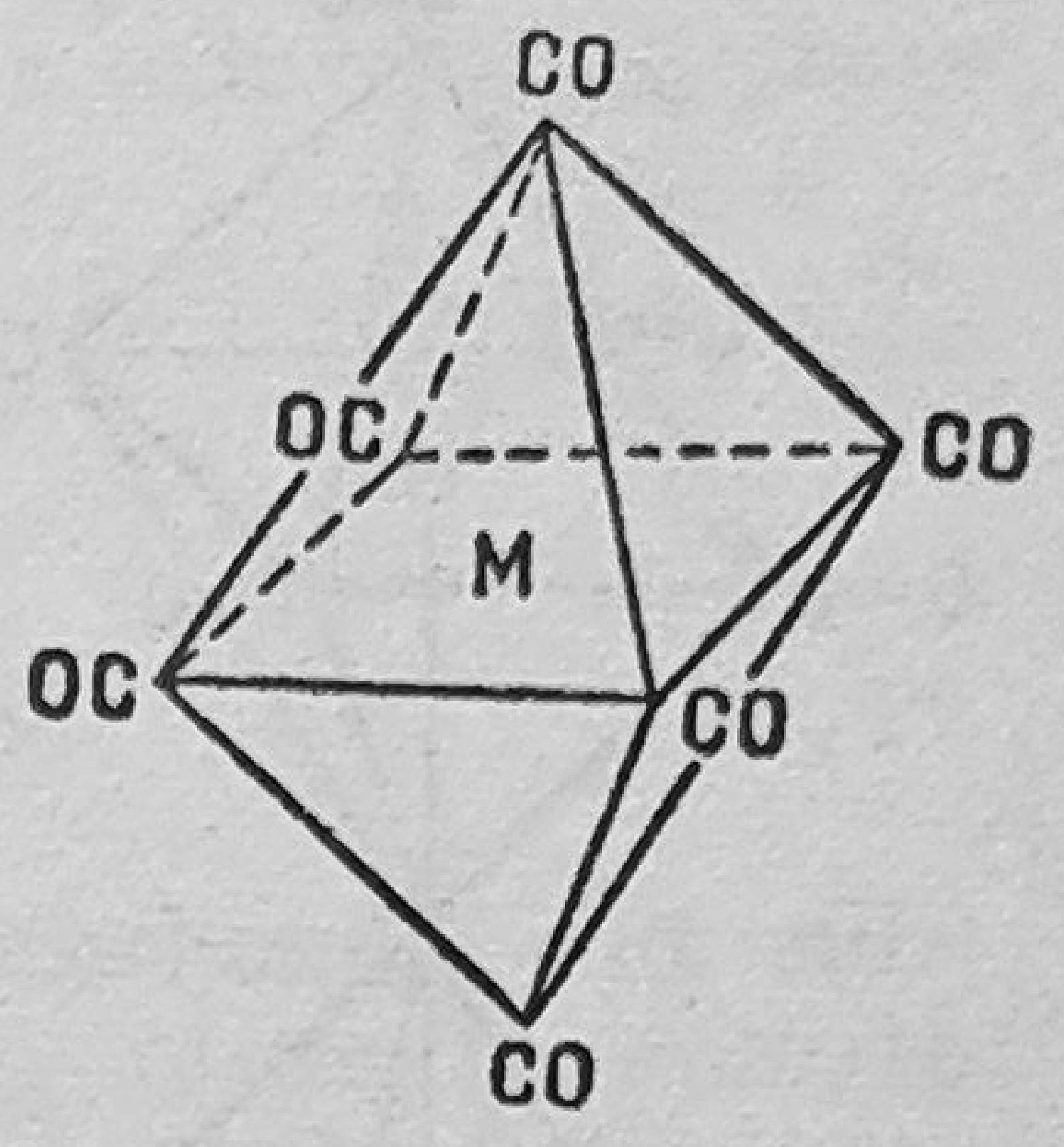


Fig. 11.53. Structura octaedrică a hexacarbonililor $M(CO)_6$.

cu excepţia ${}_{23}V(CO)_6$ unde $23 + (2 \times 6) = 35$, care se manifestă paramagnetic.

Structurile metalcarbonililor mononucleari sînt cele aşteptate pentru numerele de coordinare respective:

— tetraedrică pentru $Ni(CO)_4$ cu hibridizare sp^3 (fig. 11—51);

— trigonal bipiramidală pentru $M(CO)_5$; M = Fe, Ru, Os cu hibridizare dsp^3 (fig. 11—52);

— octaedrică pentru $M(CO)_6$; M = V, Cr, Mo, W, cu hibridizare d^2sp^3 (fig. 11—53).

$Mn_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$ şi $Tc_2(CO)_{10}$ compuşi izostructurali, rezultă din unirea a doi octaedri $M(CO)_6$ printr-un vîrf comun, moleculele lor constînd deci din două unităţi $M(CO)_5$ unite printr-o legătură M-M (fig. 11—54). $Co_2(CO)_8$ conţine şase grupe CO terminale şi două punţi cu CO (fig. 11—55 *a*), structura în spaţiu fiind formată din două bipiramide trigonale unite printr-o latură comună şi dispunînd de o legătură între atomii de cobalt (fig. 11—55 *b*). În figura 11—56 se prezintă structura $Fe_2(CO)_9$ caracterizată de existenţa a trei punţi CO şi a şase grupe terminale CO.

Din punct de vedere structural, $Fe_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$ şi $Ru_3(CO)_{12}$ au atomii metalici aşezaţi în vîrfurile unui triunghi, legaţi între ei prin legături M-M, cu şi fără punţi CO, în ciuda formulării lor analoage. Astfel, în molecula de $Os_3(CO)_{12}$ fiecare atom de osmiu are în jurul său coordinate patru grupe CO. De fapt, fiecare atom de osmiu formează legături după o structură octaedrică dacă se adaugă la cele patru legături cu grupele CO şi cîte două legături cu atomii de osmiu (fig. 11—57). $Fe_3(CO)_{12}$ deşi este formulat asemănător cu $Os_3(CO)_{12}$ conţine şi două punţi cu CO (fig. 11—58). Structura $Co_4(CO)_{12}$ este tetraedrică cu atomii de cobalt neechivalenţi (fig. 11—59), conţinînd trei punţi CO şi nouă grupe terminale CO · $Ir_4(CO)_{12}$ are de asemenea o structură tetraedrică, dar lipsită de punţi, în care fiecare atom de iridiu este coordinat de trei grupe CO (fig. 11—60).

Metalcarbonilii hexanucleari de tipul $M_6(CO)_{16}$ de exemplu $Rh_6(CO)_{16}$ au ca structură de bază o cuşcă metalică constituită dintr-un octaedru

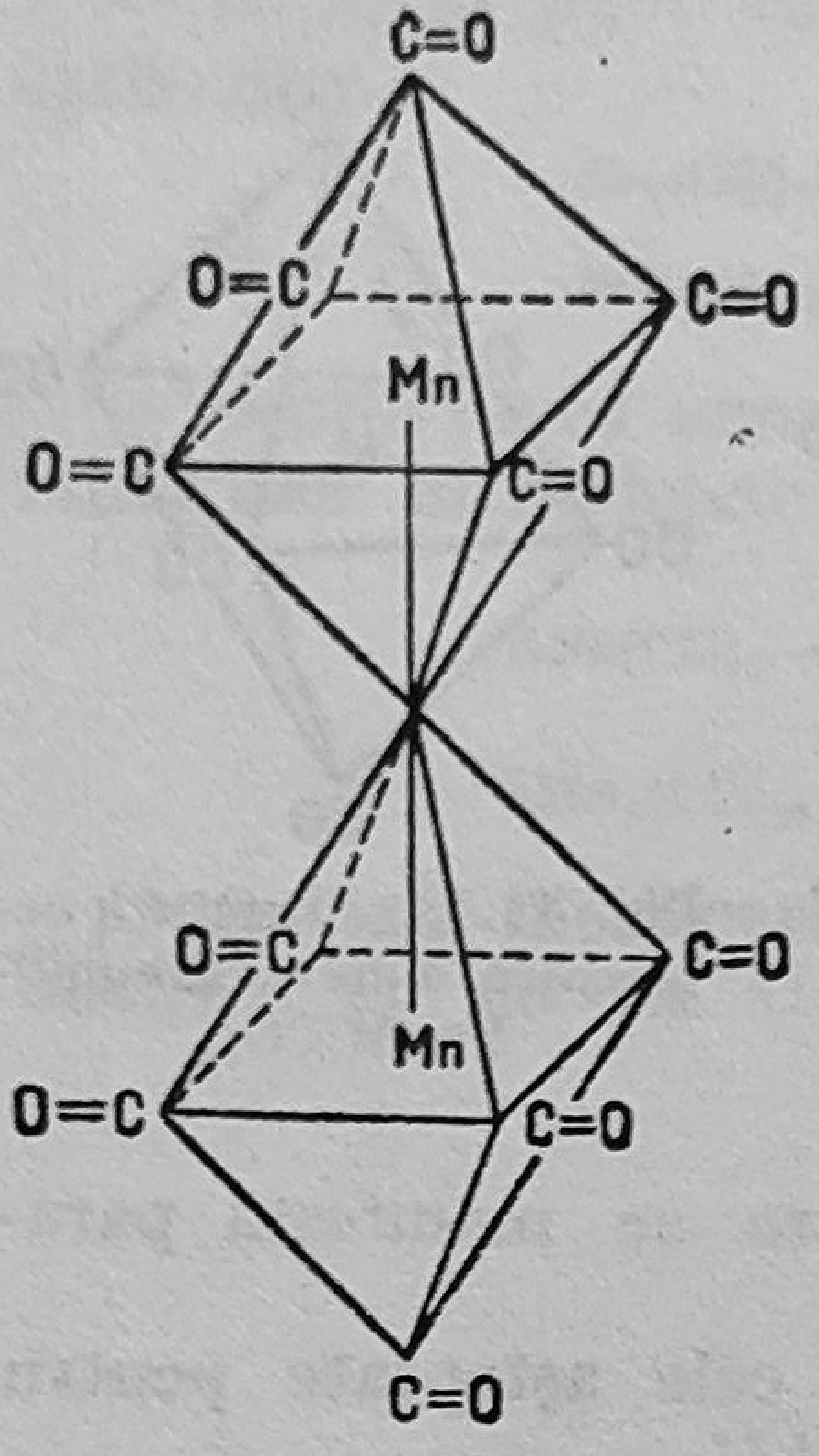

C=O
O=C
C=O
Mn
O=C
C=O
O=C
C=O
Mn
O=C
C=O
C=O

Fig. 11.54 Structura spațială a $Mn_2(CO)_{10}$.

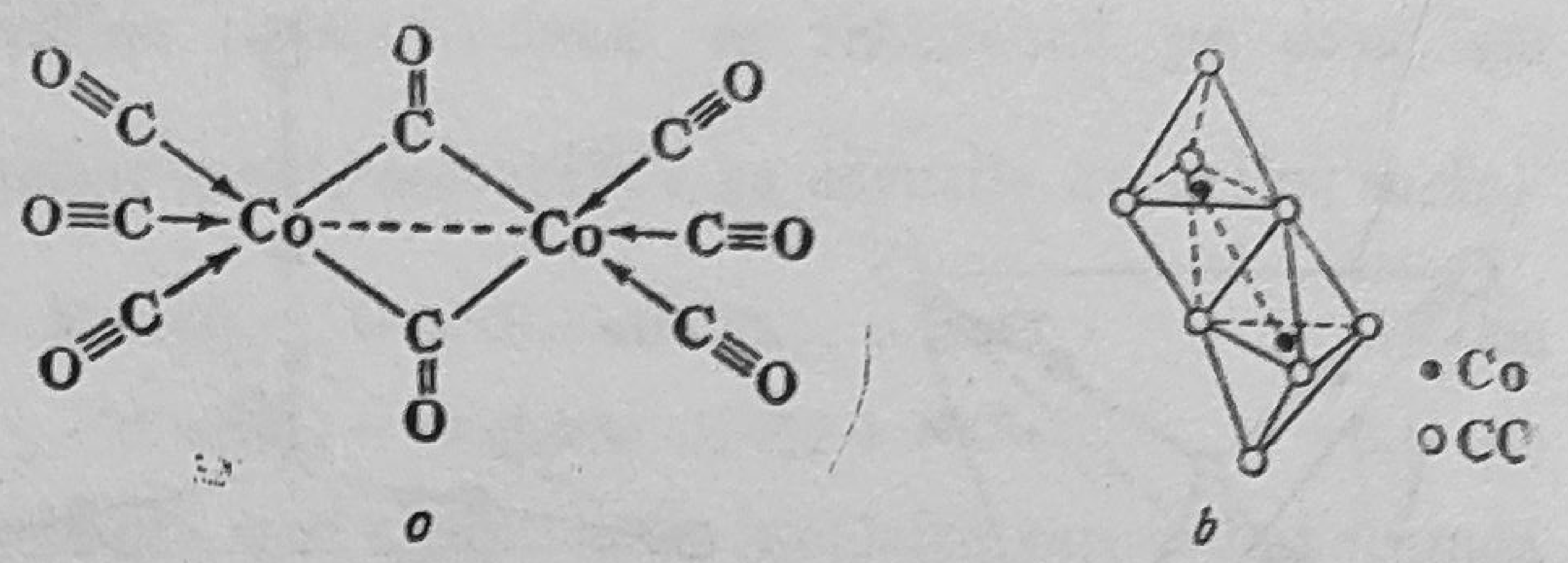


Fig. 11.55 Structura $Co_2(CO)_8$: a — evidențierea legăturilor; b — structura spațială.

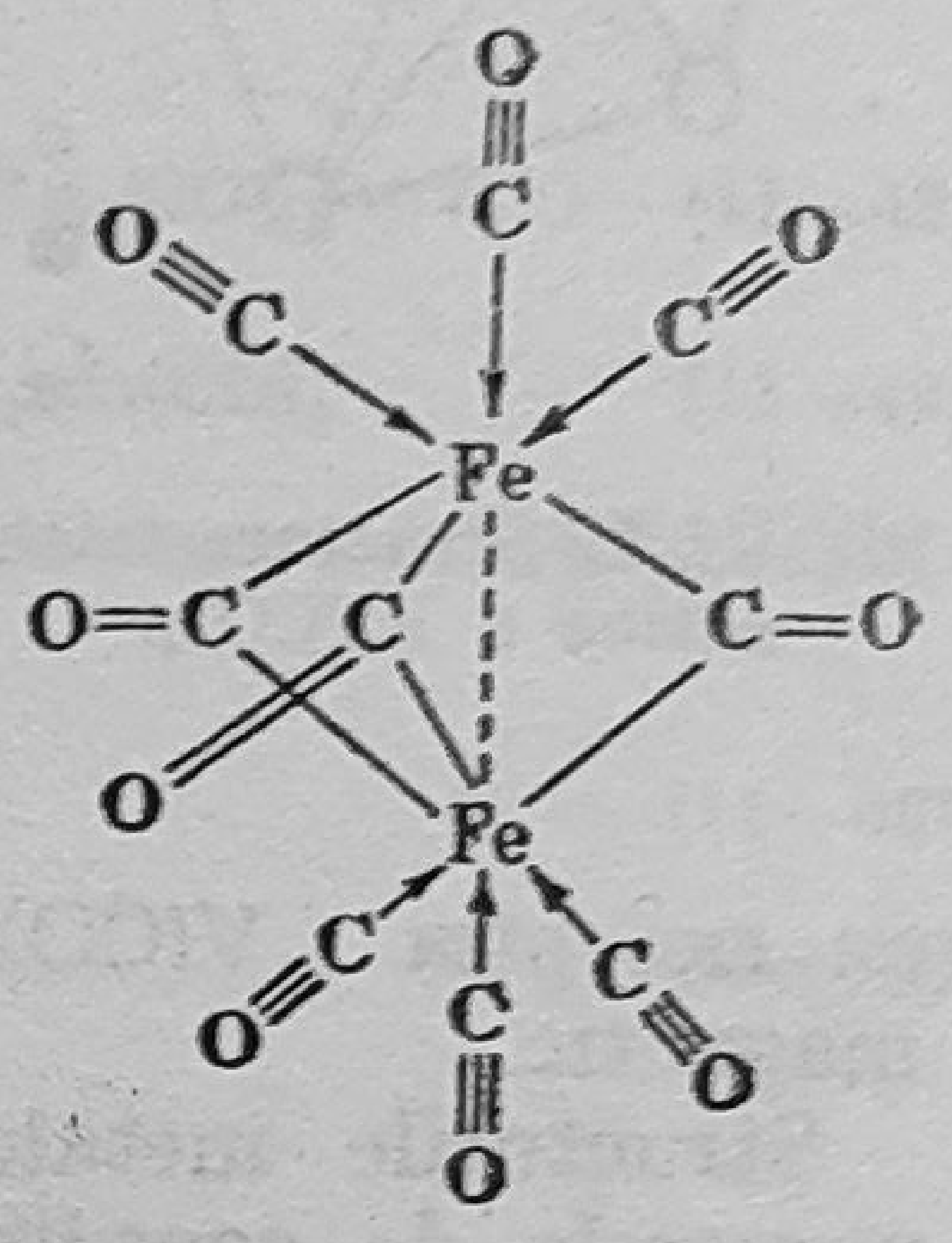


Fig. 11.56 Structura $Fe_2(CO)_9$.

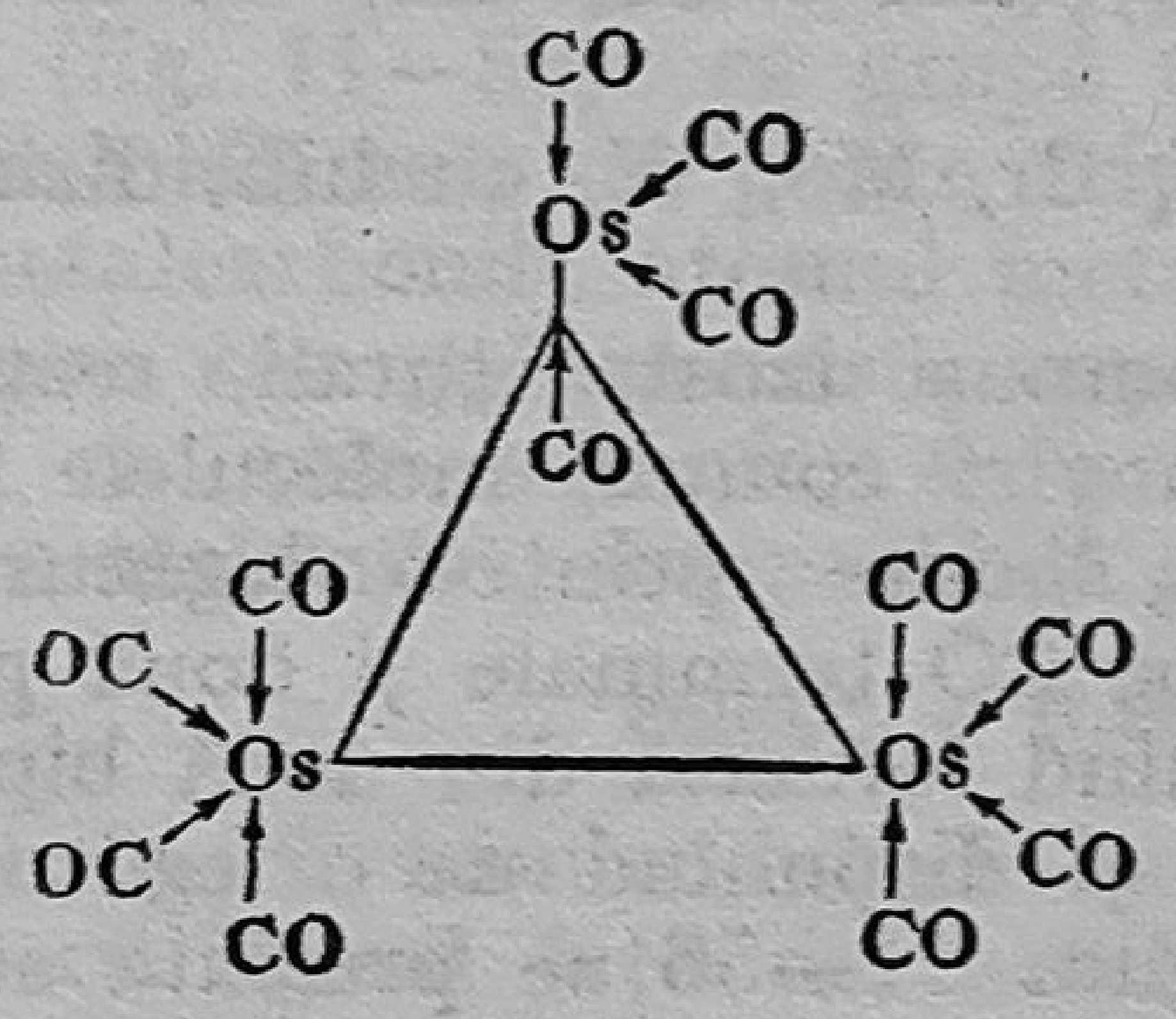


Fig. 11.57 Structura $Os_3(CO)_{12}$.

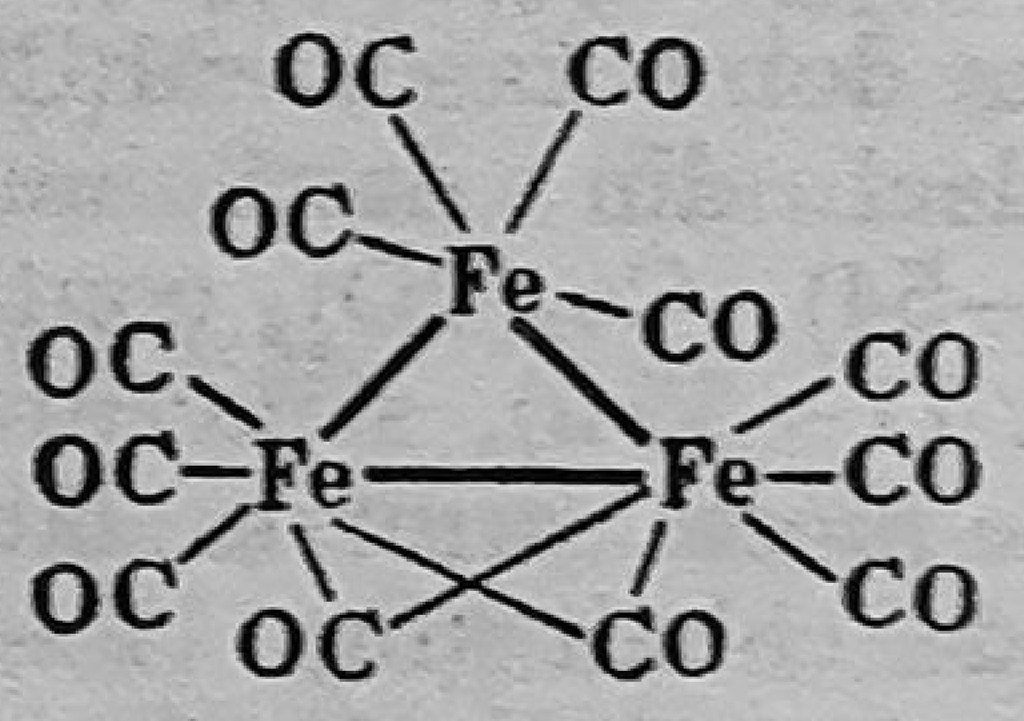


Fig. 11.58 Structura $Fe_3(CO)_{12}$.

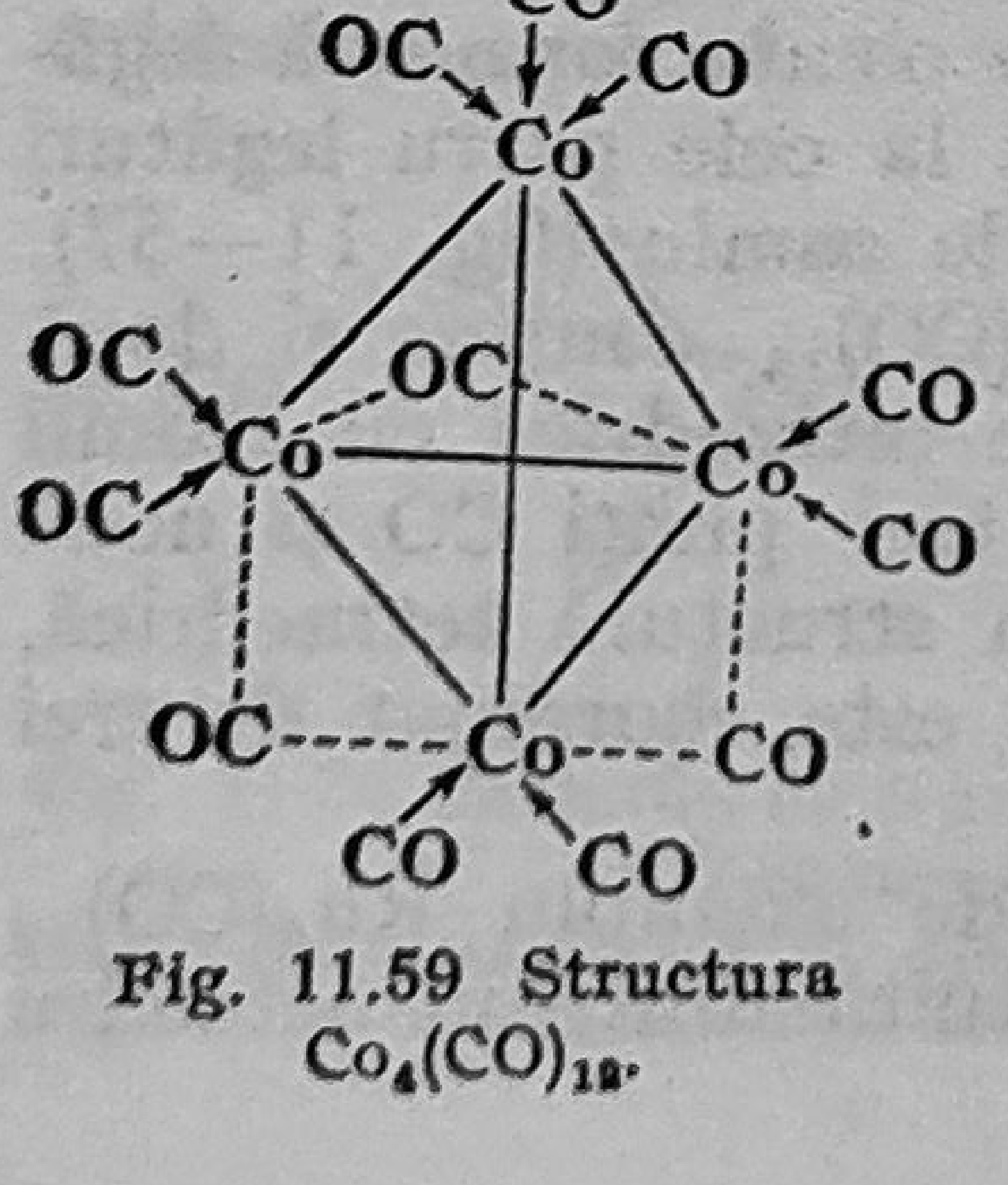


Fig. 11.59 Structura $Co_4(CO)_{12}$.

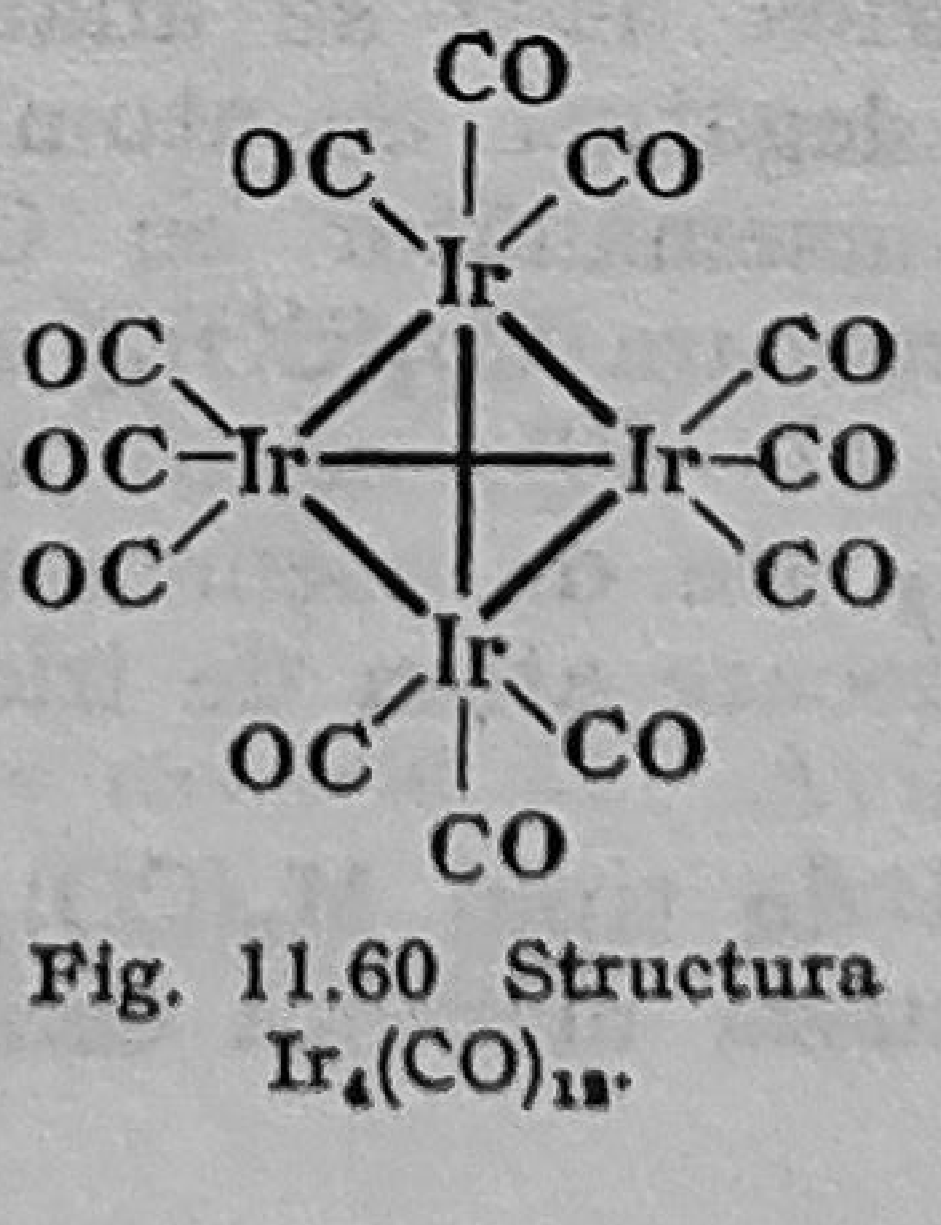


Fig. 11.60 Structura $Ir_4(CO)_{12}$.

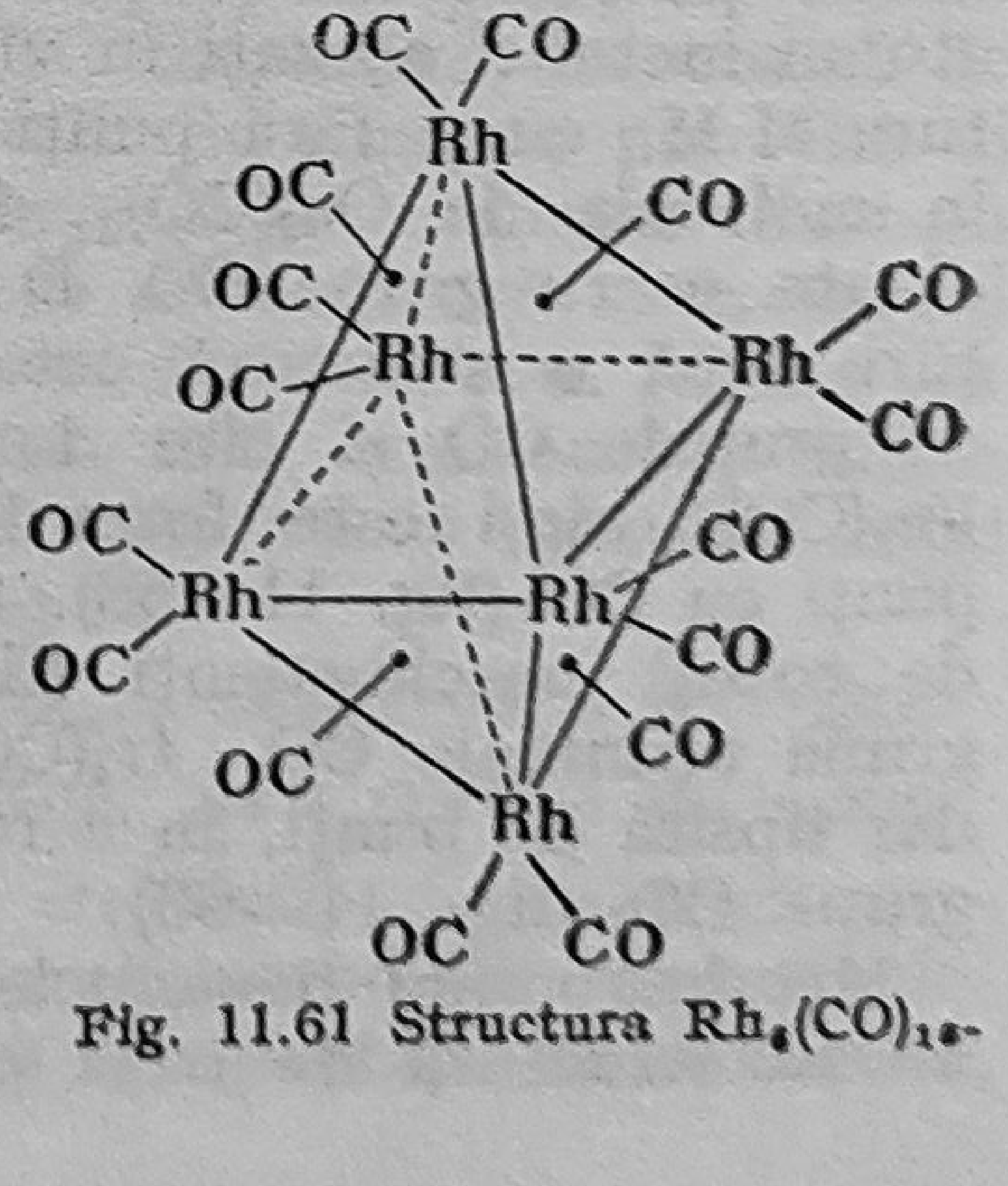

Rh
Rh
Rh
Rh
Rh
Rh

Fig. 11.61 Structura $Rh_6(CO)_{16}$.

ale cărui colţuri sînt ocupate de atomi metalici uniţi între ei prin legături metalice, totodată de fiecare atom metalic fiind fixate cîte două grupe CO (fig. 11—61). În cadrul acestei structuri se mai găsesc patru punţi de CO dispuse deasupra feţelor, alternativ, ale octaedrului, care leagă simultan trei atomi de metal.

Aşa cum se va arăta mai departe, în realitate, metalcarbonilii polinucleari aparţin clasei de combinaţii cluster.

11.16.4. PROPRIETĂŢILE METALCARBONILILOR

Dintre metalcarbonilii mononucleari, tetra- şi pentacarbonilii sînt substanţe lichide hidrofobe, incolore cu excepţia $Fe(CO)_5$ uleios de culoare galben-deschis. Hexacarbonilii se prezintă sub forma unor substanţe incolore, cristaline, cu reţele rombice (tabela 11—10). Metalcarbonilii mononucleari se încadrează în rîndul substanţelor inflamabile şi uşor volatile. Dintre ei, $Os(CO)_5$ este volatil chiar la temperatura camerei, iar tetracarboniulul de nichel $Ni(CO)_4$ la 43°C. Hexacarbonilii de molibden şi wolfram $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$ prin încălzire sublimează cu uşurinţă, primul la 40°C iar cel din urmă la 50°C fără a se topi. Prin încălzire puternică, metalcarbonilii se descompun în metal cu degajare de monoxid de carbon:

Tabela 11—10

Principalele proprietăţi ale metalcarbonililor mononucleari

Compusul	*Aspectul, starea*	*Densitatea, g/cm³*	*Caracteristici generale*
$Ni(CO)_4$	Lichid, incolor	1,35	Foarte volatil, *p.f.* = 43°C, se descompune între 180—200°C, se solidifică la —23°C, diamagnetic, extrem de toxic
$Fe(CO)_5$	Lichid uleios, galben-deschis	1,5	*p.f.* = 103°C, se descompune la 150°C, se solidifică la —20°C, diamagnetic, antidetonant
$Ru(CO)_5$	Lichid incolor		Volatil, sublimează la 50°C, se descompune la temperaturi ridicate, se solidifică la —20°C
$Os(CO)_5$	Lichid incolor		Volatil la temperatura camerei, se solidifică la —15°C
$V(CO)_6$			Paramagnetic
$Cr(CO)_6$	Prisme rombice, incolor	1,77	Sublimează la 100°C, se descompune între 130—150°C, diamagnetic
$Mo(CO)_6$	Cristale rombice, incolore	1,96	Sublimează la 40°C, diamagnetic, foarte refrigerent
$W(CO)_6$	Cristale rombice, incolore		*p.f.* = 175°C, se descompune la 100°C, sublimează la 50°C

$$V(CO)_6 \xrightarrow{70°C} V + 6CO \qquad (11-53)$$

$$Cr(CO)_6 \xrightarrow{130°-150°C} Cr + 6CO \qquad (11-54)$$

$$Mo(CO)_6 \xrightarrow{600°C} Mo + 6CO \qquad (11-55)$$

Metalcarbonilii polinucleari sînt substanțe cristaline, colorate cu excepția $Tc_2(CO)_{10}$ și $Re_2(CO)_{10}$ incolori (tabela 11—11). Dintre aceştia $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe_2(CO)_9$, $Os_2(CO)_9$, $Ir_4(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$ formează cristale colorate de la galben-auriu la galben, $Co_2(CO)_8$ şi $Rh_4(CO)_{12}$ cristale roşii, $Ru_2(CO)_9$ şi $Rh_2(CO)_8$ cristale portocalii, $Ir_2(CO)_8$ şi $Ru_3(CO)_{12}$ verzi, iar $Co_4(CO)_{12}$ negre. Prin încălzire, ei sublimează în vid sau în atmosferă de CO, de exemplu $Tc_2(CO)_{10}$ şi $Ir_2(CO)_8$ între 160°—210°C iar $Mn_2(CO)_{10}$ chiar la temperatura camerei la 0,5 mm Hg., presiune.

Tabela 11—11

Principalele proprietăți ale metalcarbonililor bi- și polinucleari

Compusul	*Aspectul, starea*	*Caracteristici generale*
	1. *Metalcarbonili binucleari*	
$Ir_2(CO)_8$	Cristale verzi, galbene	Solubil în cloroform, sublimează la 160 °C, *p.t.* = = 76 °C
$Rh_2(CO)_8$	Cristale portocalii	
$Co_2(CO)_8$	Cristale roșii-portocalii, transparente	*p.t.* = 51 °C, diamagnetic, solubil în alcool, eter și CS_2
$Fe_2(CO)_9$	Cristale galben-aurii, tricline	Se descompune la 90 °C, diamagnetic, solubil în alcool, piridină, toluen
$Ru_2(CO)_9$	Cristale hexagonale, portocalii	Se descompune la 150 °C, solubil în apă și benzen
$Os_2(CO)_9$	Cristale galbene	*p.t.* = 224 °C, sublimează
$Mn_2(CO)_{10}$	Cristale monocline, galben-aurii, transparente	Se descompune la 250 °C, sublimează la temperatura camerei, diamagnetic
$Tc_2(CO)_{10}$	Cristale incolore	Sublimează
$Re_2(CO)_{10}$	Cristale incolore	*p.t.* = 177 °C, sublimează cu descompunere, solubil în hexan și dioxan
	2. *Metalcarbonili polinucleari*	
$Fe_3(CO)_{12}$	Cristale monocline, verzi-închis	Se descompune la 140 °C, diamagnetic, solubil în alcool, eter, piridină, toluen
$Ru_3(CO)_{12}$	Cristale verzi	
$Os_3(CO)_{12}$	Cristale galbene	
$Co_4(CO)_{12}$	Cristale negre	Se descompune la 60 °C, solubil în solvenți organici
$Rh_4(CO)_{12}$	Cristale roșii	*p.t.* = 150 °C
$Ir_4(CO)_{12}$	Cristale galben-portocalii	Se descompune la 210 °C

Metalcarbonilii se caracterizează printr-o mare toxicitate şi reactivitate, în special $Fe(CO)_5$ şi $Ni(CO)_4$, capabili să dea amestecuri explosive cu aerul, iar la cald se aprind în oxigen:

$$2Ni(CO)_4 + 5O_2 = 2NiO + 8CO_2 \qquad (11-56)$$

În atmosferă de halogeni, ei se transformă în halogenuri metalcarbonilice sau în compuşi halogenați cu degajare de CO:

$$Fe(CO)_5 + Cl_2 \rightarrow Fe(CO)_5Cl_2 \rightarrow Fe(CO)_4Cl_2 + CO \qquad (11-57)$$

$$Mo(CO)_6 + 2Cl_2 = MoCl_4 + 6CO \qquad (11-58)$$

Hidroxizii alcalini reacţionează cu metalcarbonilii, dînd naştere la săruri ale hidrurilor metalcarbonilice şi carbonat alcalin, prin oxidarea uneia din grupele CO la CO_3^{2-}:

$$Fe(CO)_5 + 4NaOH = Na_2[Fe(CO)_4] + Na_2CO_3 + 2H_2O \qquad (11-59)$$

Metalcarbonilii polinucleari, trataţi cu hidroxizi alcalini, se transformă direct în hidruri metalcarbonilice:

$$6Co_2(CO)_8 + 8NaOH = 8H[Co(CO)_4] + 4Na_2CO_3 + Co_4(CO)_{12} \qquad (11-60)$$

În prezenţa sodiului metalic dizolvat în amoniac lichid, metalcarbonilii formează complecşi anionici conţinînd atomul metalic în stări de oxidare negative:

$$Fe(CO)_5 + 2Na = Na_2[Fe(CO)_4] + CO \qquad (11-61)$$

$$Co_4(CO)_{12} + 3Na = 3Na[Co(CO)_4] + Co \qquad (11-62)$$

Prin tratare cu piridină se obţin compuşi conform reacţiei:

$$2Fe(CO)_5 + 2py \rightarrow 2Fe(CO)_5\,py \xrightarrow{+py} Fe_2(CO)_4py_3 + 6CO \qquad (11-63)$$

Sub acţiunea NO la presiune, metalcarbonilii mononucleari trec în nitrozili, pe cînd cei polinucleari în metalcarbonili nitrozilici:

$$Fe(CO)_5 + 4NO = Fe(NO)_4 + 5CO \qquad (11-64)$$

$$Fe_3(CO)_{12} + 2NO = Fe(CO)_2(NO)_2 + 2Fe(CO)_5 \qquad (11-65)$$

11.16.5. HIDRURI METALCARBONILICE

Înlocuind parţial grupările CO din metalcarbonili cu atomi de hidrogen, se obţin hidruri metalcarbonilice de tipul: $H[M(CO)_4]$; M = Co, Rh, Ir; $H_2[M(CO)_4]$, M = Fe, Ru, Os; $H[M(CO)_5]$, M = Cr, Mn, Tc şi altele (tabela 11—12). Structural, cele cu număr de coordinare patru prezintă configuraţia tetraedrică iar cele cu număr de coordinare cinci trigonal-piramidală, fiind izoelectronice cu metalcarbonilii mononucleari corespunzători. Hidrogenul în aceşti compuşi este foarte probabil legat direct de metal decît prin orbitalii p_π ai carbonului.

În afara metodelor de obţinere descrise anterior, menţionăm pe cele de tratare a sărurilor lor cu acizi minerali, de exemplu:

$$Na_2[Fe(CO)_4] + 2HCl = H_2[Fe(CO)_4] + 2NaCl \qquad (11-66)$$

Hidrurile metalcarbonililor se prezintă sub formă de lichide galben-deschise, volatile, toxice, rău mirositoare, solubile în apă, piridină şi amoniac lichid, cu puncte de solidificare şi de fierbere scăzute. De exemplu: $H_2[Fe(CO)_4]$ are *p.s.* = —70°C şi *p.f.* = —10°C iar $H[Co(CO)_4]$ *p.s.* = —26,2°C şi *p.f.* = 10°C.

Tabela 11–12

Hidruri metalcarbonilice

Tipul	*Principalii reprezentanţi*
Hidruri metal-carbonilice mononucleare	$H_2Fe(CO)_4$, $HCo(CO)_4$, $HV(CO)_5$, $HTc(CO)_5$ $H_2Ru(CO)_4$, $HRh(CO)_4$, $HCr(CO)_5$, $HRe(CO)_5$ $H_2Os(CO)_4$, $HIr(CO)_4$, $HMn(CO)_5$
Hidruri metal-carbonilice polinucleare	$H_2Mn_2(CO)_9$, $H_2Ni_3(CO)_{13}$, $H_2Ni_4(CO)_9$ $H_2Fe_2(CO)_8$, $H_2Ru_3(CO)_{10}$, $H_2Ru_4(CO)_{13}$ $H_2Os_2(CO)_8$, $H_2Os_3(CO)_{10}$, $H_2Os_4(CO)_{13}$ $H_2Ni_2(CO)_6$, $H_3Mn_3(CO)_{12}$, $H_4Ru_4(CO)_{12}$ $HRe_3(CO)_{14}$, $H_3Re_3(CO)_{12}$, $H_4Os_4(CO)_{12}$ $H_2Fe_3(CO)_{11}$, $H_2Fe_4(CO)_{13}$, $H_2Ru_6(CO)_{18}$
Hidruri metal-carbonilice heteronucleare	$HMnRe_2(CO)_{14}$, $H_2FeRu_3(CO)_{13}$, $HFeCo_3(CO)_{12}$, $HRuCo_3(CO)_{12}$

Din punct de vedere chimic se comportă ca acizi tari, de exemplu $H[Co(CO)_4]$ este de tăria HNO_3. Fiind puternic reducătoare, ele se oxidează uşor cu oxigenul din aer.

De asemenea se cunosc şi hidruri metalcarbonilice polinucleare de tipul $H_2[M_2(CO)_8]$, M = Fe, Os; $H_2[M_3(CO)_{12}]$, M = Mn, Re şi altele.

11.16.6. HALOGENURI METALCARBONILICE

Prin înlocuirea unei grupări CO în molecula unui metal-carbonil cu un halogen se obţin halogenurile metalcarbonilice de tipul: $[M(CO)_5]X$, M = Cr, Mn, Fe, Re; $[M(CO)_4]X_2$, M = Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os şi altele (tabela 11–13).

Tabela 11–13

Halogenuri metalcarbonilice

Tipul	*Principalii reprezentanţi*
Halogenuri metal-carbonilice mononucleare	$Cr(CO)_5I$, $Mo(CO)_4X_2$, $Ru(CO)_4X_2$ $Mn(CO)_5X$, $W(CO)_4X_2$, $Os(CO)_4X_2$ $Tc(CO)_5X$, $Mn(CO)_4X_2$, $Pt(CO)_2X_2$ $Re(CO)_5X$, $Fe(CO)_4X_2$, $Ru(CO)_2Cl_2$ $Fe(CO)_5X$, $Co(CO)_4I_2$, $Ir(CO)_3X$
Halogenuri metal-carbonilice dimere	$[Mo(CO)_4X_2]_2$, $[Fe(CO)_3X_2]_2$, $[Rh(CO)_2X]_2$ $[W(CO)_4X_2]_2$, $[Ru(CO)_3X_2]_2$, $[Pd(CO)X_2]_2$ $[Tc(CO)_4X]_2$, $[Os(CO_3)X_2]_2$, $[Pt(CO)X_2]_2$ $[Re(CO)_4X]_2$, $[Os(CO)_4X]_2$
Halogenuri metal-carbonilice polinucleare	$Cr_2(CO)_{10}X$, $Ru_2(CO)_6X_4$, $Pt_2(CO)_3X_4$, $Fe_2(CO)_8I_2$, $Os_2(CO)_{12}X_6$, $Ru_3(CO)_{12}X_6$, $Ni_2(CO)_3Cl_4$, $Os_2(CO)_8X_2$, $Os_3(CO)_{12}X_2$

Sinteza lor se poate realiza prin:
— tratarea halogenurilor metalice cu monoxid de carbon:

$$ReCl_5 + 9CO + 4Cu = [Re(CO)_5]Cl + 4CuClCO \qquad (11-67)$$

$$RuI_3 + 2CO = [Ru(CO)_2]I_2 + 1/2I_2 \qquad (11-68)$$

— indirect prin tratarea metalcarbonililor sau hidrurilor metalcarbonilice cu halogeni:

$$Mn_2(CO)_{10} + I_2 \xrightarrow{130°-140°C} 2[Mn(CO)_5]I \qquad (11-69)$$

$$H_2[Fe(CO)_4] + I_2 \xrightarrow{135°C} [Fe(CO)_4]I_2 + H_2 \qquad (11-70)$$

Halogenurile metalcarbonilice se constituie într-o clasă de substanţe solide cristaline, colorate de la galben-deschis: $Re(CO)_5X$ şi $Fe(CO)_4Cl_2$ la roşu $Mn(CO)_5I$, $Fe(CO)_4I_2$ sau brun $Fe(CO)_4Br_2$ şi $Co(CO)_4I_2$, solubile în solvenţi organici (benzen, ligroină, etc.) cu stabilitate redusă şi proprietatea de a sublima la cald: $Re(CO)_5X$; $Fe(CO)_4X_2$, etc. Tratate cu apă se descompun, stabilitatea faţă de apă crescînd de la Cl^- la I^-. Multe dintre aceste combinaţii au tendinţa de a forma dimeri de tipul $[M(CO)_4X_2]_2$; M = Mo, W; $[M(CO)_4X]_2$; M = Tc, Re, Os, etc., sau chiar polimeri în cazul Ru, Os şi Pd: $[Ru(CO)X_2]_n$; $[Ru(CO)Br]_n$; $[Os(CO)_2X_2]_n$; $[Pd(CO)Cl]_n$.

Deşi nu se cunosc metalcarbonili cu Pd şi Pt, halogenurile lor inferioare fixează monoxidul de carbon rezultînd monomeri: $PdCl_2 \cdot CO$; $PtCl_2 \cdot CO$ sau dimeri $[Pt(CO)Cl_2]_2$.

Metalcarbonilii polinucleari, de asemenea pot fi transformaţi în halogenuri metal-carbonilice cum sînt: $Cr_2(CO)_{10}X$; $Ru_2(CO)_6X_4$, etc.

11.16.7. INTREBUINŢĂRI

Metalcarbonilii volatili se utilizează la rafinarea metalelor. De exemplu tratînd un amestec de Ni şi Co impurificate cu alte metale, cu monoxid de carbon, în anumite condiţii de temperatură şi presiune, tetracarbonilul de nichel $Ni(CO)_4$ rezultat, fiind foarte volatil se separă din sistem, iar ulterior prin disociere termică furnizează metalul pur. Derivaţii de Fe, Co şi Ni se folosesc cu succes ca antidetonanţi, pe baza posibilităţilor de a genera complecşi cu hidrocarburile nesaturate, precum şi în sinteza organică datorită grupării CO foarte reactivă, ce poate fi introdusă cu uşurinţă în moleculele organice.

11.17. CHELAŢII METALICI

Chelaţii (chelat = cleşte în limba greacă) alcătuiesc o clasă specială de *combinaţii complexe, conţinînd liganzi ciclici bi- sau polidentaţi cum ar fi etilendiamina, β-dicetonele, acidul etilen-diaminotetraacetic şi alţii*. În linii mari ei pot fi clasificaţi în:

— *chelați neelectroliți (complecși interni adevărați)* constituiți din inele heterociclice, substanțe în majoritatea cazurilor intens și caracteristic colorate, greu solubile în apă, ușor solubile în dizolvanți organici;

— *chelați ionici*, complecși ce disociază în cationi și anioni, solubili în apă.

11.17.1. CHELAȚI METALICI CONȚINÎND LIGANZI ÎN CARE ATOMUL DONOR, ESTE OXIGENUL

Numeroși liganzi oxigenați formează cu ionii metalelor, chelați coordinînd prin intermediul atomilor de oxigen, care îndeplinesc rolul de donori de electroni. Printre aceștia se numără combinații β-dicarbonilice și numeroși acizi organici.

Chelați avînd ca liganzi combinații β-dicarbonilice (β-dicetone alchilice, β-dicetone aralchilice și β-dicetone heterociclice).

Chelați cu acetilacetona și omologii săi

Prin tratare cu acetilacetonă (acac), ionii metalici M^{n+} formează combinații chelate închizînd prin intermediul metalului cicluri de șase atomi (fig. 11—62). Acetilacetonații sînt foarte solubili în solvenți organici (benzen, cloroform, alcooli, eteri, etc.) și stabili din punct de vedere termic, putînd fi distilați și vaporizați. După starea de oxidare a ionului metalic, ei pot fi grupați după cum urmează: $[M^{I}(acac)]$; $M^{I} = K, Tl$; $[M^{II}(acac)_2]$; $M^{II} = Be, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Pd, Pt, Cu, Zn, Cd$. Acetilacetonații metalelor divalente se prezintă sub forma unor substanțe cristaline monocline, de culoare galbenă, cu excepția celor de Be, Zn și Co, primii alb-incolori, ultimul roșu-strălucitor. Compușii de Pd, Pt și Cu, au structură plan-pătrată, iar cel de Be tetraedrică. În cazul uranilului se obțin compuși de tipul $[UO_2(acac)_2] \cdot nH_2O$ cu coordinanță 8, după o bipiramidă hexagonală.

Cationii trivalenți și hexacoordinați cum sînt Al, Ga, In, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe și Co formează *tris-acetil-acetonați* de tipul: $[M^{III}(acac)_3]$, octaedrici, stabili, de culoare albă cu excepția celor de V, Mn și Co verzi ori de Fe, roșu. Acetilacetonații de uranil de tipul $M^{I}[UO_2(acac)_3]$; $M^{I} = K, NH_4$ prezintă octacoordinanță bipiramidal-hexagonală. Ytriul și lantanidele realizează de asemenea compuși cu coordinanță 8 după o antiprismă pătrată în tris-acetil-acetonații de tipul: $[Ln(H_2O)_2(acac)_3] \cdot nH_2O$; $Ln = Eu, Pr, Nd, Ho$, în care moleculele de apă se găsesc în poziție vicinală.

Unele lantanide, actinide, Zr și Hf în starea de oxidare (IV) pot da naștere la *tetrakis-acetilacetonați:* $[M^{IV}(acac)_4]$; $M^{IV} = Ti, Zr, Hf, Ce, Th, U, Np, Pu$. Numeroși acetilacetonați au structură polimeră datorită unui proces de asociere intermoleculară în stare solidă și în soluție: dimeri $[Ln(acac)_2]_2$; trimeri $[Ni(acac)_2]_3$; $[Mn(acac)_2]_3$; tetrameri $[Co(acac)_2]_4$ și hexameri $[Fe(acac)_2]_6$.

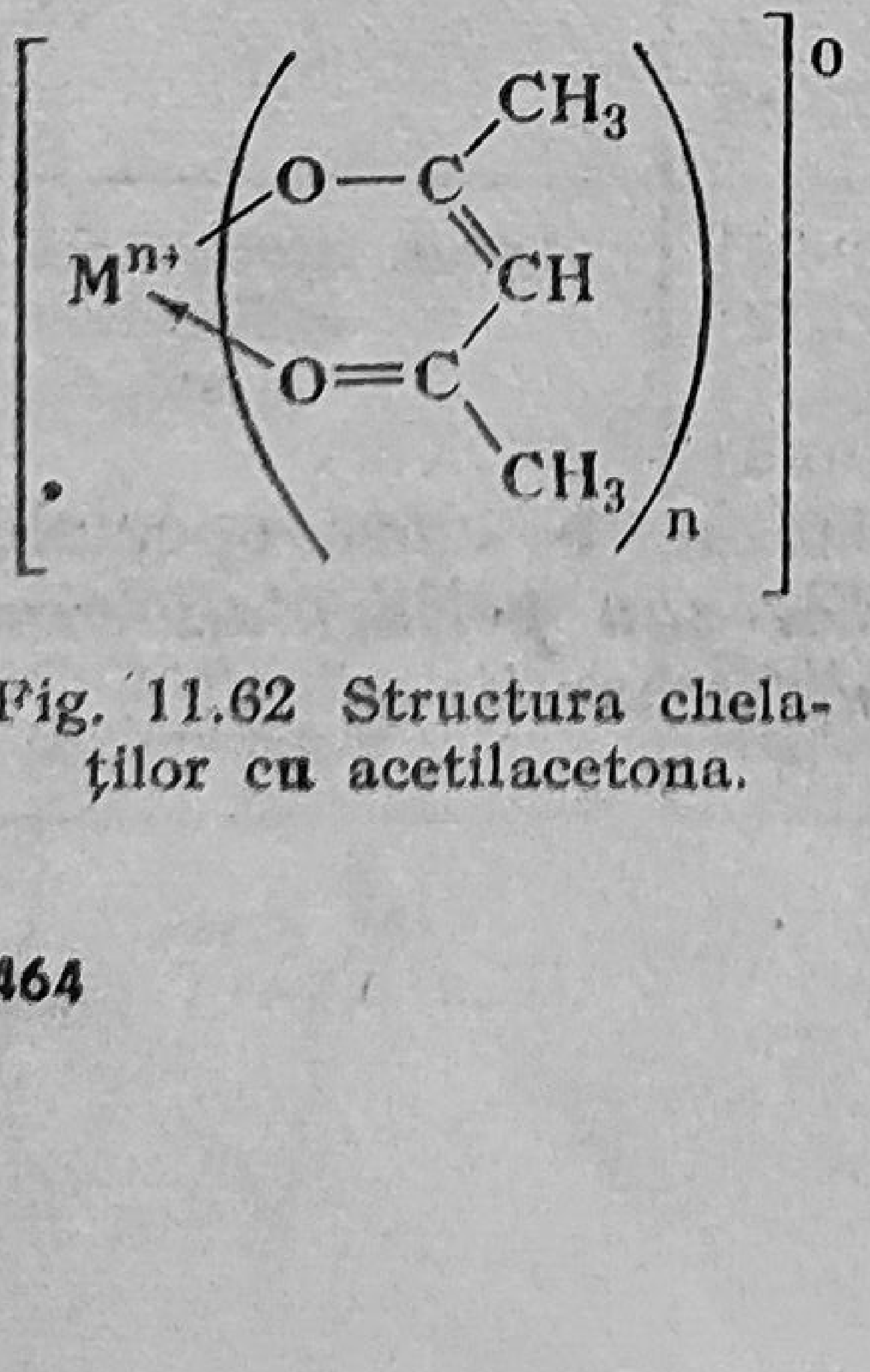
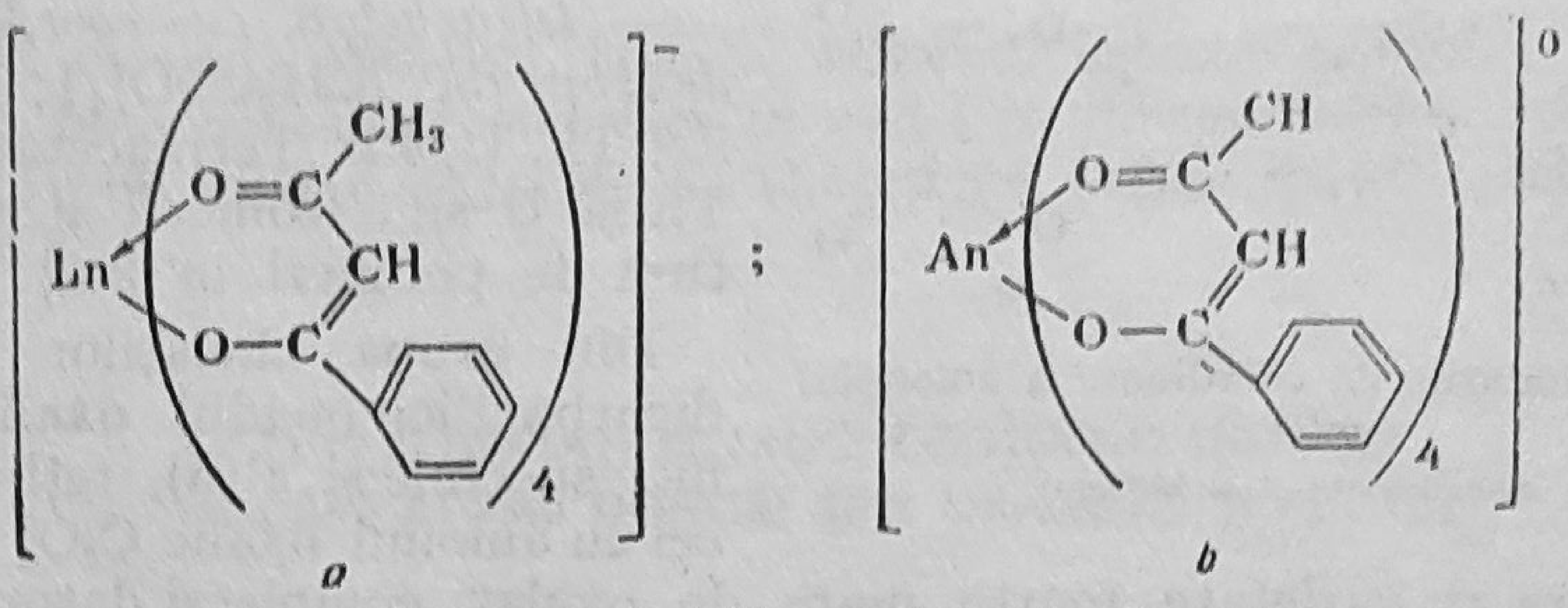


Fig. 11.62 Structura chelaților cu acetilacetona.

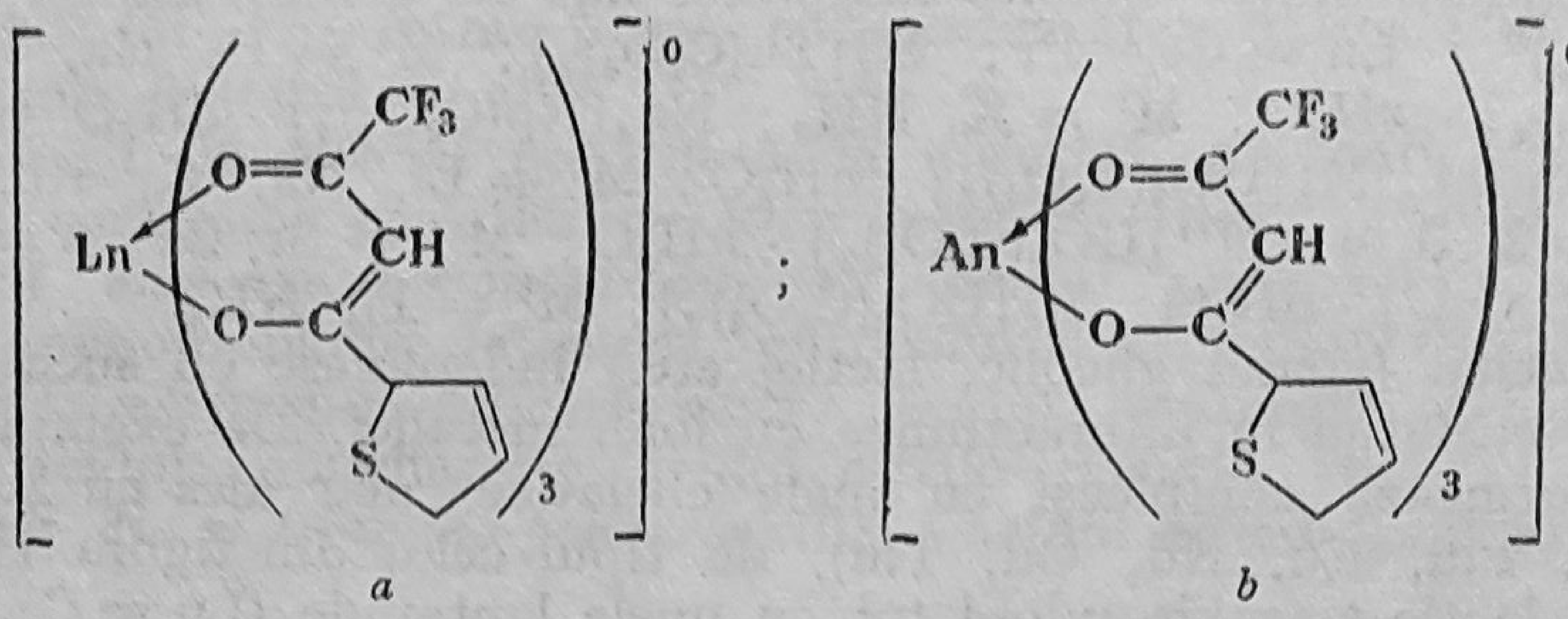
Omologii acetilacetonei, cum sînt: 3-metil-acetil-acetona, 3,3-dimetil-acetilacetona, generează tetrakis-chelați analogi cu cei de acetilacetonă, mai ales cu Th(IV) și U(IV).

Chelați cu benzoil-acetona. Lantanidele (III) coordinează benzoil-acetona (bac) dînd *tetrakis-chelați*



a b

Fig. 11.63 Structura chelaţilor cu benzoilacetona în cazul:
a — lantanidelor; b — actinidelor.



a b

Fig. 11.64 Chelaţi cu 2-tenoil-trifluoracetona în cazul:
a — lantanidelor; b — actinidelor.

cu coordinanţă antiprismatică de tipul: $[Ln(nac)_4]^-$; Ln = Y, La, Nd, Eu, Gd, Tb (fig. 11—63). În mod asemănător, în cazul actinidelor (IV) se obţin tetrakis-chelaţi neutri de forma: $[An(bac)_4]$; An = Th, U.

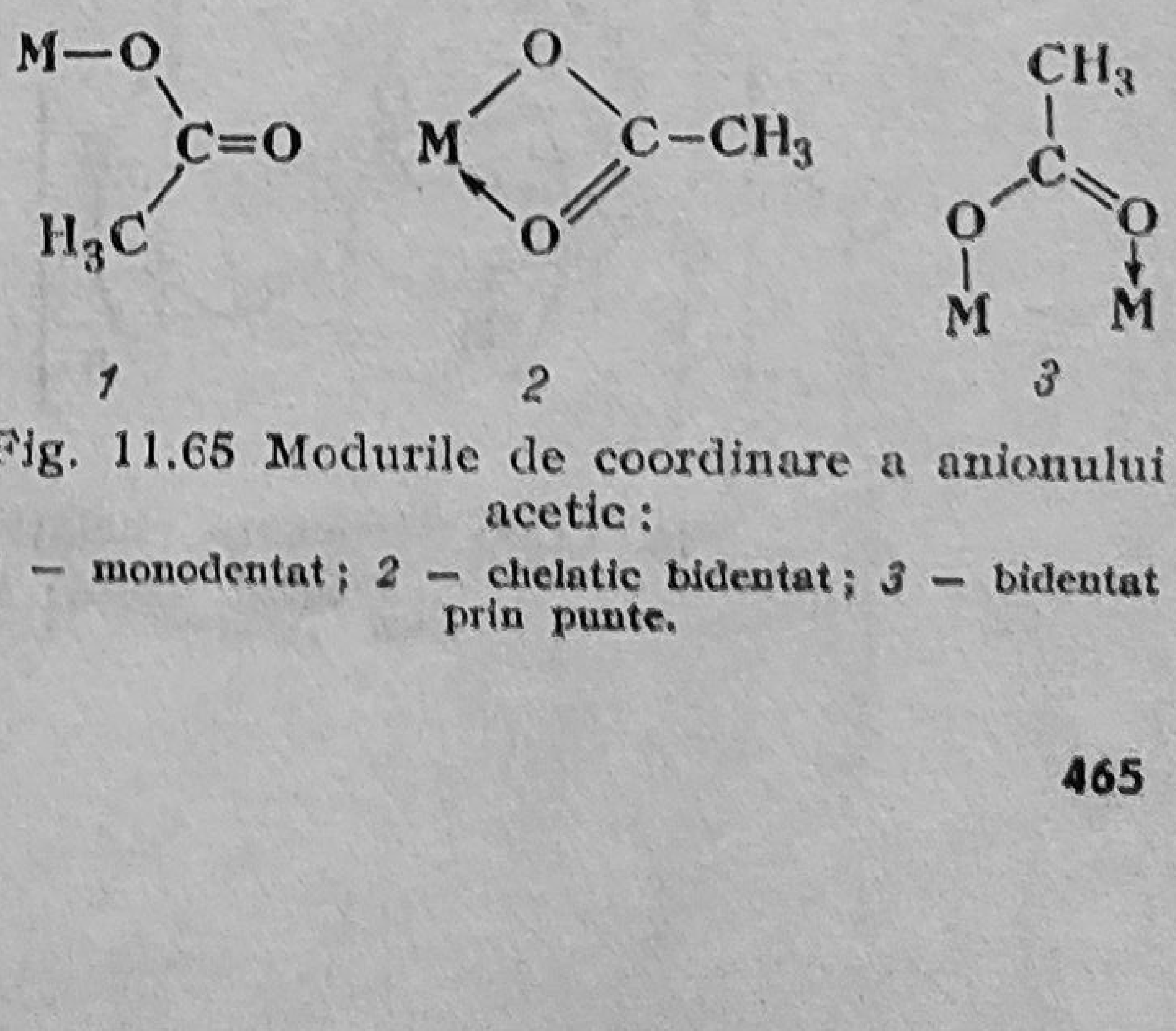
Chelaţi cu 2-tenoil-trifluoracetona. În prezent se cunosc numeroşi chelaţi cu coordinanţă 8, avînd ca liganzi inele heteroatomice cum sînt cele de tip ferocenic, tiofenic, piridină, imidazolul. Dintre aceştia, 2-tenoil-trifluoracetona (Ttfac) se utilizează cu succes la extracţia unor actinide şi lantanide (fig. 11—64) datorită formării de chelaţi de tipul: $[Ln(Ttfac)_3] \cdot nH_2O$; Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, şi $[An(Ttfac)_3] \cdot nH_2O$; An = Ac, Am, Cm, Cf.

Chelaţi avînd ca liganzi acizi organici (monocarboxilici, dicarboxilici, hidroxiacizi di- şi policarboxilici şi acizi fenolici).

Dintre chelaţii cu acizi monocarboxilici (formic, acetic, propionic, butiric, etc.), cei mai importanţi sînt acetaţii.

După cum se ştie, anionul acetic şi omologii săi, poate coordina în trei feluri (fig. 11—65): monodentat (1), chelatic bidentat (2) sau bidentat prin punte (3), realizînd chelaţi cum sînt:

— *tris-chelaţi cu coordinare hexagonal-bipiramidală*, aproape plană: $Na[AnO_2(CH_3COO)_3]$; An = U, Np, Pu, Am; $M^I[UO_2(CH_3COO)_3]$; M^I = Na, K, Rb, NH_4; $M^{II}[UO_2(CH_3COO)_3]_2 \cdot nH_2O$; M^{II} = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd;



1 2 3

Fig. 11.65 Modurile de coordinare a anionului acetic:
1 — monodentat; 2 — chelatic bidentat; 3 — bidentat prin punte.

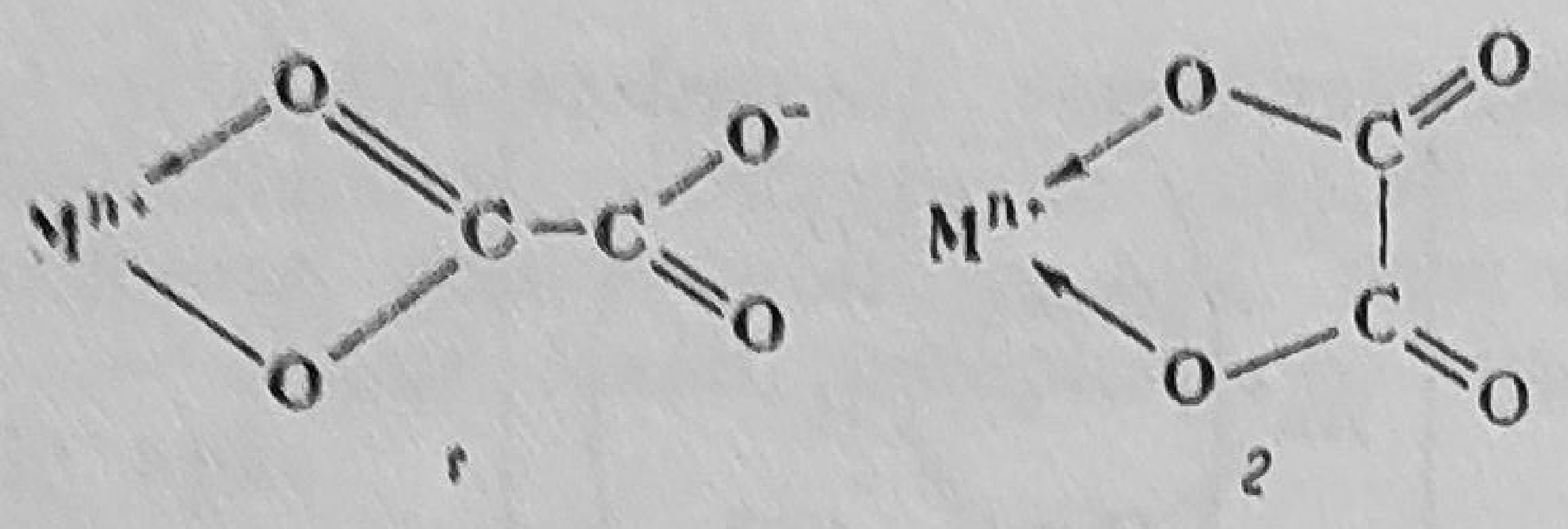


Fig. 11.66 Modurile de coordinare a anionului oxalic:
1 — monodentat; 2 — bidentat.

— *tetrachelați cu coordinanță 8 de tipul* $[M^{IV}(CH_3COO)_4]$; M^{IV}=Ce, Zr, Th, U, Pb. Tetraacetații de Ce, Th și U sînt izomorfi și au structură de polimeri în lanț.

Din grupa chelaților cu acizi dicarboxilici (acidul oxalic, malonic, succinic și alții), rețin atenția cei cu anionul oxalic $C_2O_4^{2-}$ capabil de a genera o varietate foarte mare de oxalați complecși datorită posibilităților de a coordina mono- și bidentat la cationii metalici (fig. 11—66). Cei mai studiați dintre oxalato-complecși sînt cei octacoordinați de tipul: $[Ln(C_2O_4)_4]^{4-}$; Ln = Ce, Pr; $M_4^I[Th(C_2O_4)_4]$; M^I = H, Na, K, NH_4; $M_4^I[U(C_2O_4)_4] \cdot xH_2O$; M^I = K, NH_4; $Na_4[Np(C_2O_4)_4] \cdot 3H_2O$ precum și cei cu uranilul: $M_2^I[UO_2(C_2O_4)_2] \cdot nH_2O$; M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4; $n = 2, 3, 4$; $M^{II}[UO_2(C_2O_4)_2] \cdot nH_2O$; M^{II} = Sr, Ba; $n = 4, 5, 6$; $Ba[PuO_2(C_2O_4)_2] \cdot 8H_2O$; $M_2^I[UO_2(C_2O_4)_2]$; M^I = Tl, NH_4.

Hidroxiacizii (acidul glicolic, lactic, etc.) îndeplinesc cu succes funcția de liganzi chelatici în interacțiunea cu ionii metalici. De exemplu, acidul glicolic, formează complecși cu inele chelatice, mai ales cu lantanidele (Ln = Ce, Pm, Eu, Nd, Gd, Tm), de tipul celor din figura 11—67 *a*), iar acidul lactic tetrakis-anioni tot cu unele lantanide (Ln = Ce, Pr, Eu, La), fig. 11—67 *b*).

Hidroxiacizii di- și policarboxilici (acidul malic, tartric, citric, etc) generează complecși chelatici cum sînt:

— *tartratowolframații și tartratomolibdații:*

$$M_2^I[WO_2(C_4O_6H_4)_2]; \quad M_2^I[MoO_2(C_4O_6H_4)_2];$$

— *citratowolframații și citratomolibdații:*

$$M_2^I[WO_2(C_6H_6O_7)_2]; \quad M_2^I[MoO_2(C_6H_6O_7)_2]$$

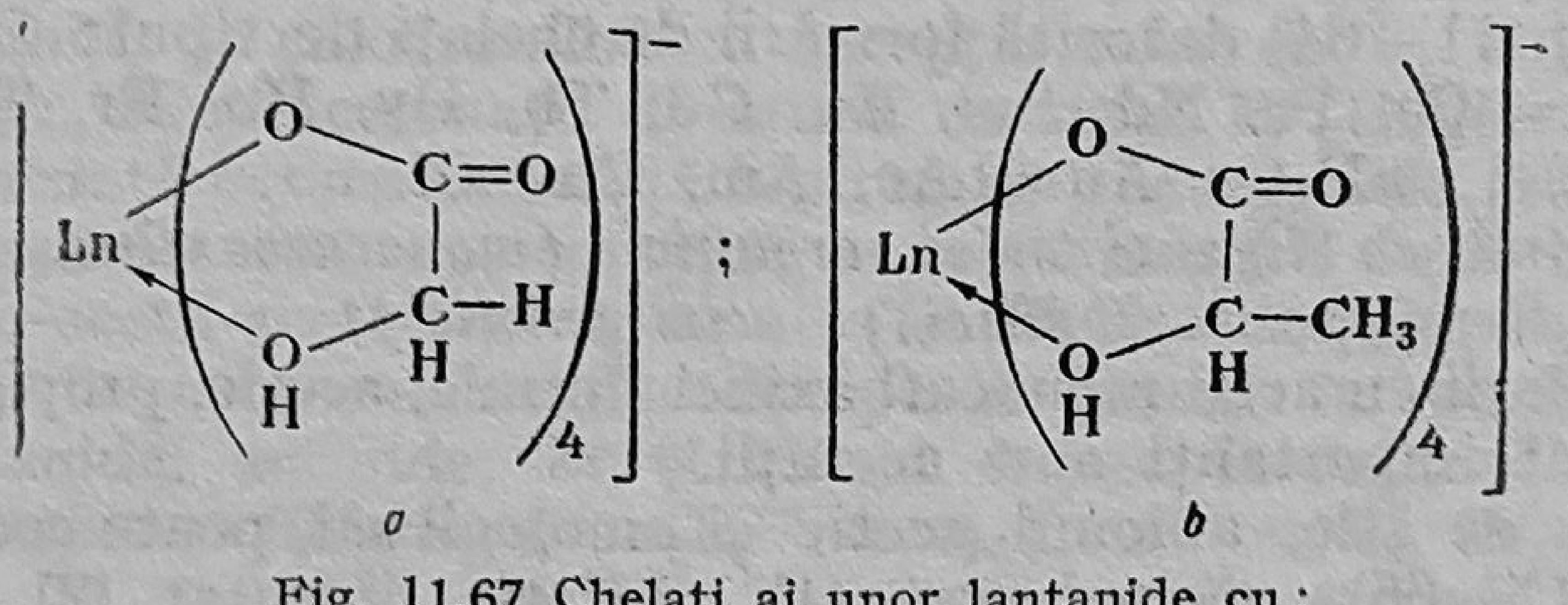


Fig. 11.67 Chelați ai unor lantanide cu:
a — acidul glicolic; *b* — acidul lactic.

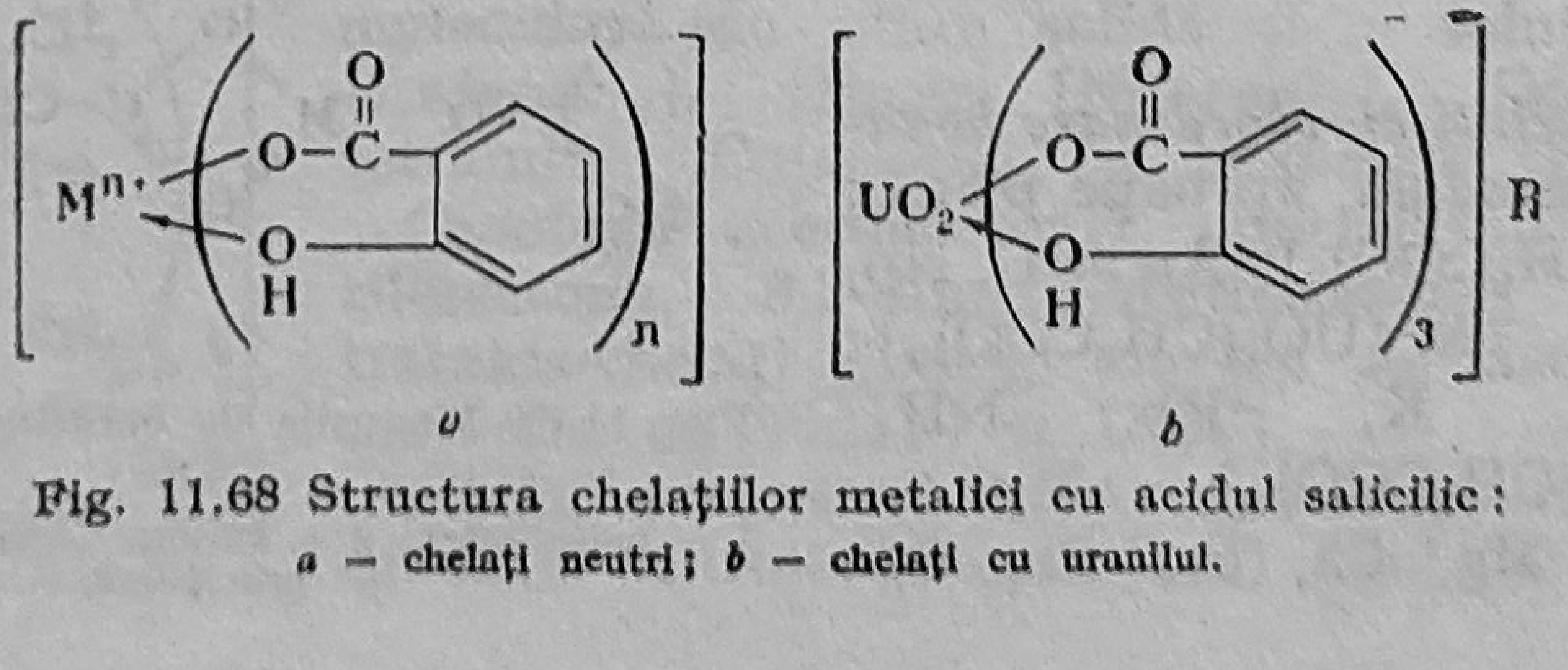


Fig. 11.68 Structura chelaților metalici cu acidul salicilic:
a — chelați neutri; *b* — chelați cu uranilul.

Chelații cu acizi fenolici (acidul salicilic, esterul acidului salicilic și alții) sînt bine cunoscuți mai ales în cazul ionilor metalelor tranziționale. În fig. 11—68 se dau exemple de chelați cu acidul salicilic, în cazul Fe, Th și UO_2^{2+}.

11.17.2. CHELAȚI METALICI CONȚINÎND LIGANZI ÎN CARE ATOMII DONORI SÎNT OXIGENUL ȘI AZOTUL

Printre liganzii cu proprietatea de a coordina simultan prin intermediul atomilor de oxigen și azot ca donori de electroni, se numără aminoacizii, bazele Schiff (bi-, tri-, tetra-, penta- și hexadentate), oxina acidul antranilic, α-nitrozo-β-naftol și alții.

Aminoacizii, în special cei din seria alifatică, au mari posibilități de a genera complecși chelatici cu ionii metalici. Dintre aceștia, amintim:

— *acizii monoamino-monocarbonilici:* acidul aminoacetic, glicocolul, acidul α-aminopropionic (alanina), glicocolul-N-trimetilat (betaina), etc.;

— *acizii monoamino-policarboxilici:* acidul asparagic, acidul aminosuccinic, acidul iminodiacetic, acidul nitrilo-triacetic, etc.

— *acizii di- și triamino-policarboxilici:* acidul etilen-diaminotetraacetic și alții.

Deosebit de utilizați în complexarea ionilor metalici sînt acizii aminopolicarboxilici, în primul rînd acizii nitrilo-triacetic și etilendiamino-tetraacetic, cărora li s-a dat și numele de complexoni.

Acidul nitrilo-triacetic ($C_6H_9O_6N$) numit și $NTAH_3$ sau Trilon *A*, complexează numeroase metale cu numere de coordinație mari, mai ales 8, el putînd funcționa maximum tetradentat. Dintre chelații anionici studiați în soluție menționăm următoarele tipuri:

$[M^{II}(NTA)]^-$; M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb a căror structură este redată în fig. 11—69 *a*;

$[M^{III}(NTA)_2]^{3-}$ corespunzătoare lantanidelor, actinidelor;

$[Ln(NTA)_2]^{3-}$; Ln = Ce—Lu, Y; $[An(NTA)_2]^{3-}$; An = Am, Cm, Cf, precum și

$[Zr(NTA)_2]^{2-}$; $[Hf(NTA)_2]^{2-}$ și sărurile lor: $Na_3[La(NTA)_3] \cdot 2\ H_2O$;

$[Co(NH_3)_6][La(NTA)_2]$; $K_2[Zr(NTA)_2] \cdot H_2O$; $K_2[Hf(NTA)_2] \cdot H_2O$.

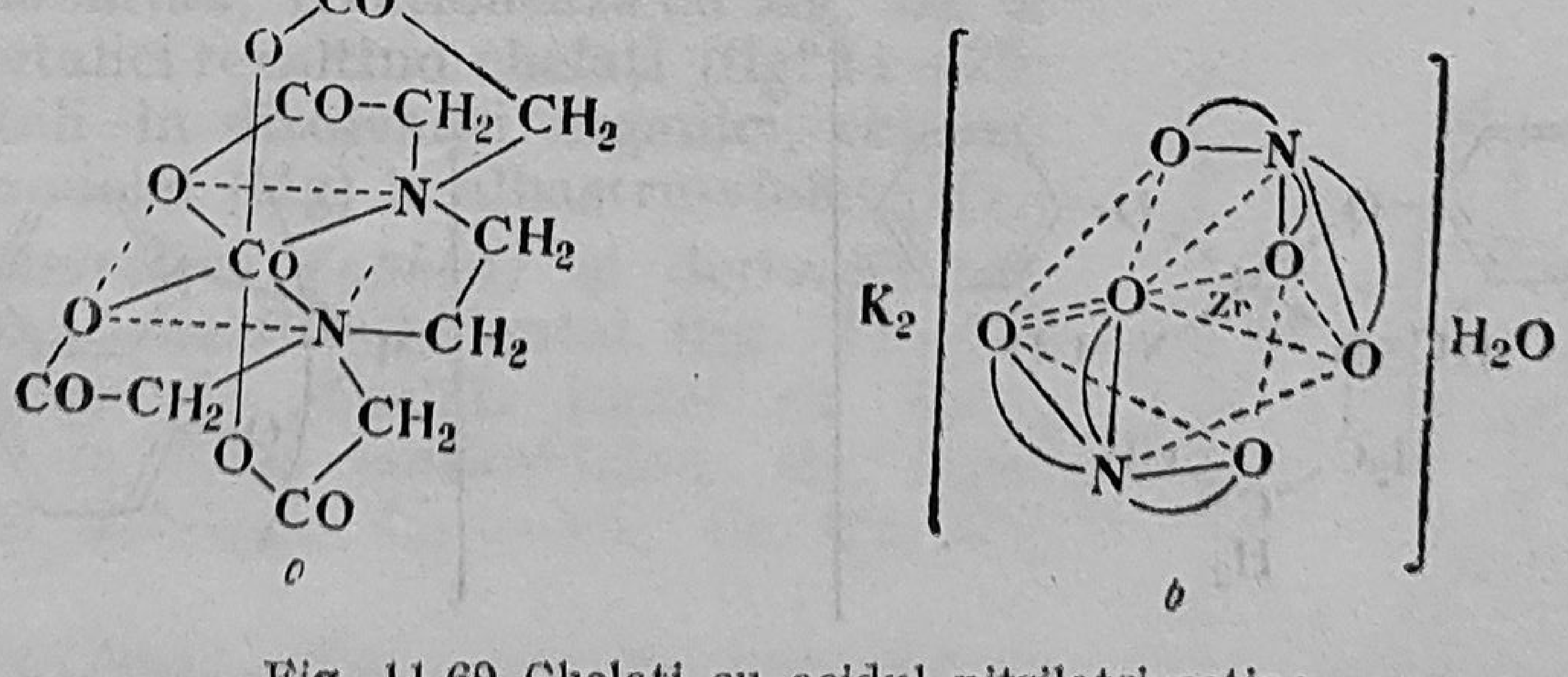


Fig. 11.69 Chelați cu acidul nitrilotriacetic:
a — $[Co(NTA)]^-$; *b* — $K_2[Zr(NTA)_2] \cdot H_2O$.

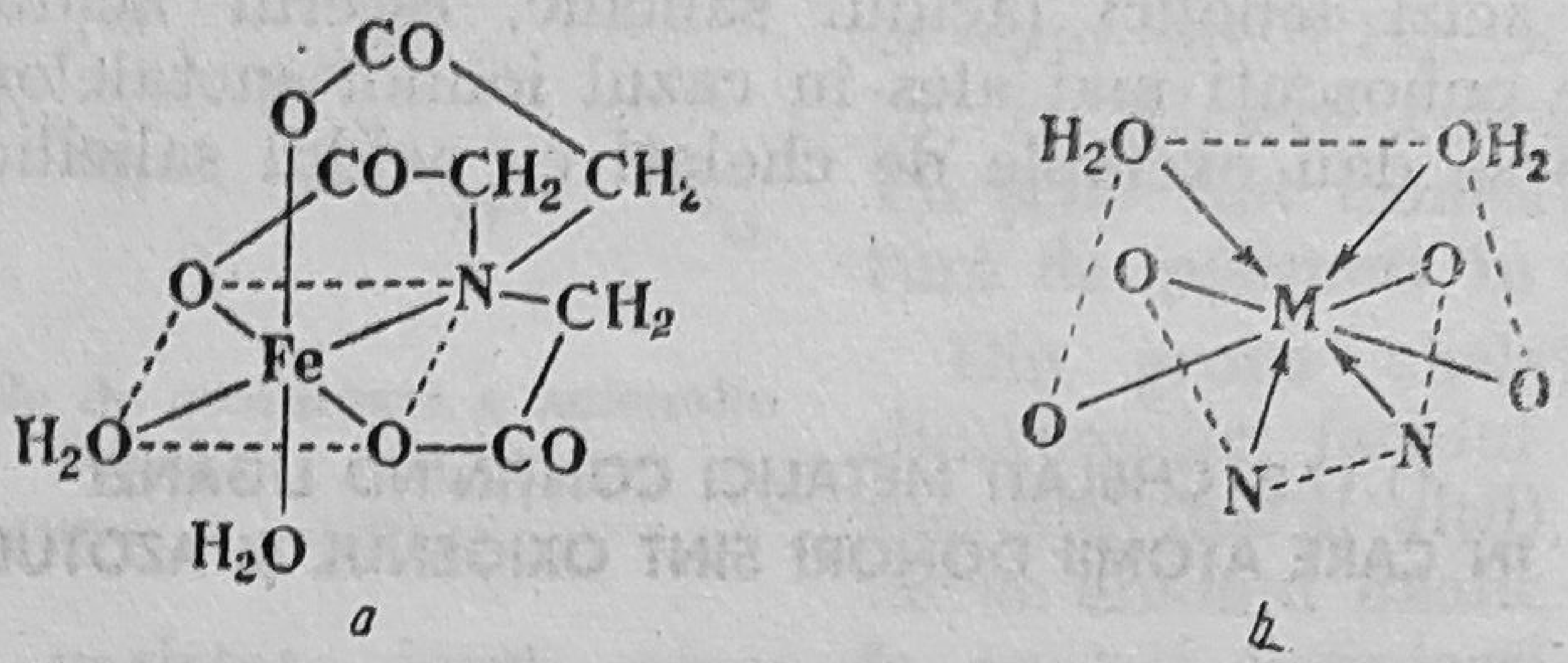


Fig. 11.70 Chelați cu acidul etilendiaminotetraacetic: *a* — $[Fe(EDTA)]^{2-}$; *b* — chelați cu coordinare dodecaedrică.

În fig. 11—69 *b* se dă structura $K_2[Zr(NTA)_2] \cdot H_2O$ izomorf cu cel de hafniu, avînd coordinare 8, după un dodecaedru, în care atomii de azot ocupă două vîrfuri opuse ale dodecaedrului de coordinare, iar cei de oxigen închid cîte o muchie a acestuia.

Acidul etilendiamino-tetraacetic ($C_{10}H_{16}O_8N_2$) cunoscut sub denumirea de $EDTAH_4$ sau Trilon *B*, constituie un excelent ligand hexadentat, ce poate coordina în jurul ionilor metalici prin doi atomi de azot și patru atomi de oxigen (fig. 11—70 *a*). Principalii chelați ionogeni sînt de tipul:

$[M^{II}(EDTA)]^{2-}$; M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb;

$[M^{III}(EDTA)]^{-}$; M^{III} = Al, Ga, In, Sb, Y, La, Ln, V, Fe, Co.

Pentru a realiza coordinanța 8, de tip dodecaedru, se fixează și două molecule de apă. În acest caz cei doi atomi de azot se găsesc dispuși în două puncte adiacente ale dodecaedrului de coordinare (fig. 11—70 *b*). Spre exemplificare cităm chelații unor lantanide, de Th și U: $M^I[Ln(EDTA)(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$; Ln = Tb—Lu; M^I = Na, K, NH_4; $[Th(EDTA)(H_2O)_2]$; $[U(EDTA)(H_2O)_2]$.

Bazele Schiff sînt substanțe organice bi- sau polidentate rezultate prin condensarea unei amine primare cu un compus conținînd o grupare carboxil activă. Dintre cele mai studiate, menționăm bazele Schiff cu salicilaldiminele. În fig. 11—71 se dă structura chelaților de Ni cu o bază tetradentată: disalicilal-propilendiamina, analogi cu cei de cupru, compuși solubili în alcool izoamilic.

Oxinații (fig. 11—72), chelați ai metalelor cu oxina (8-hidroxichinolina), alcătuiesc o clasă de combinații complexe colorate de la alb la galben-

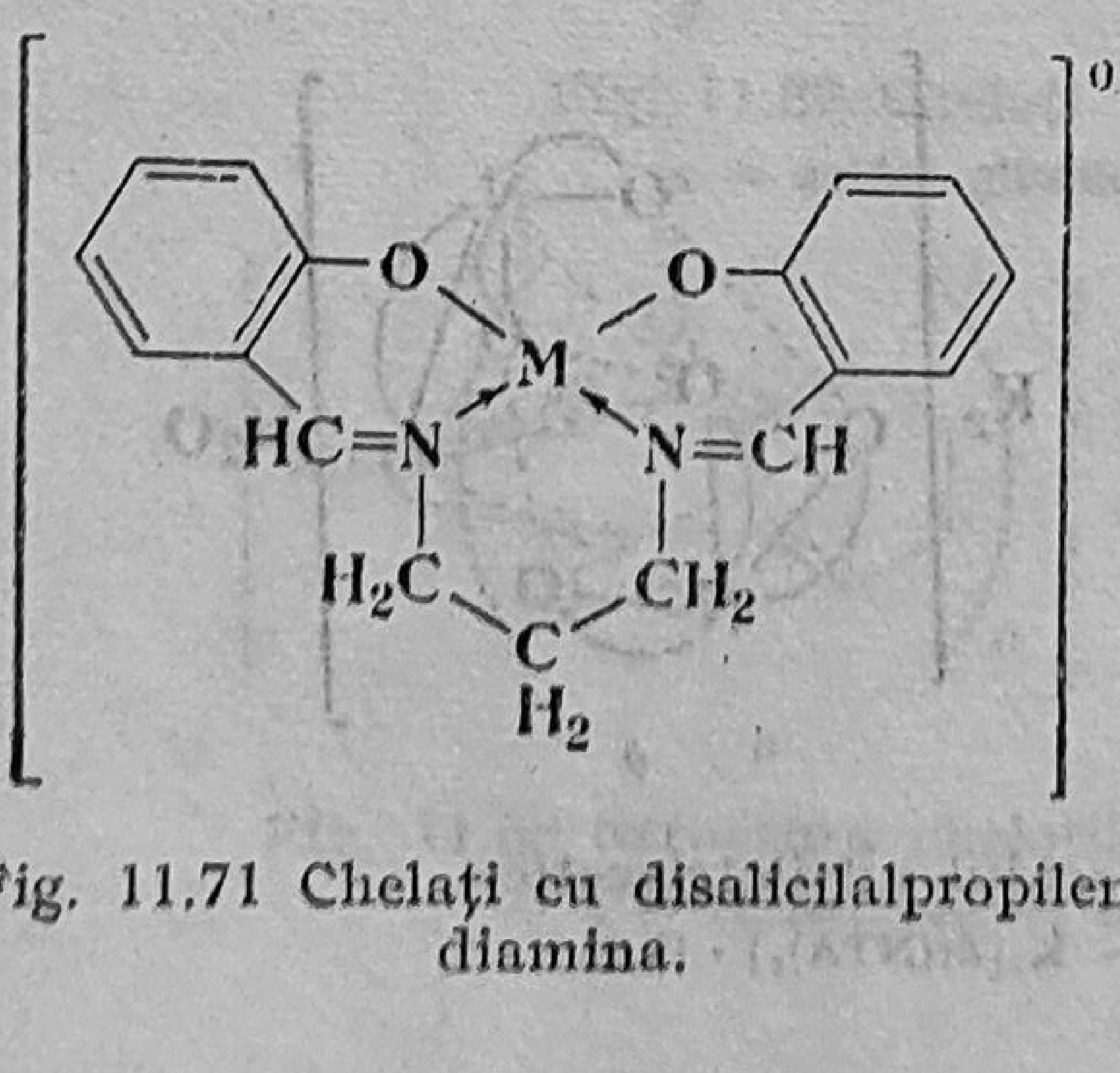


Fig. 11.71 Chelați cu disalicilalpropilendiamina.

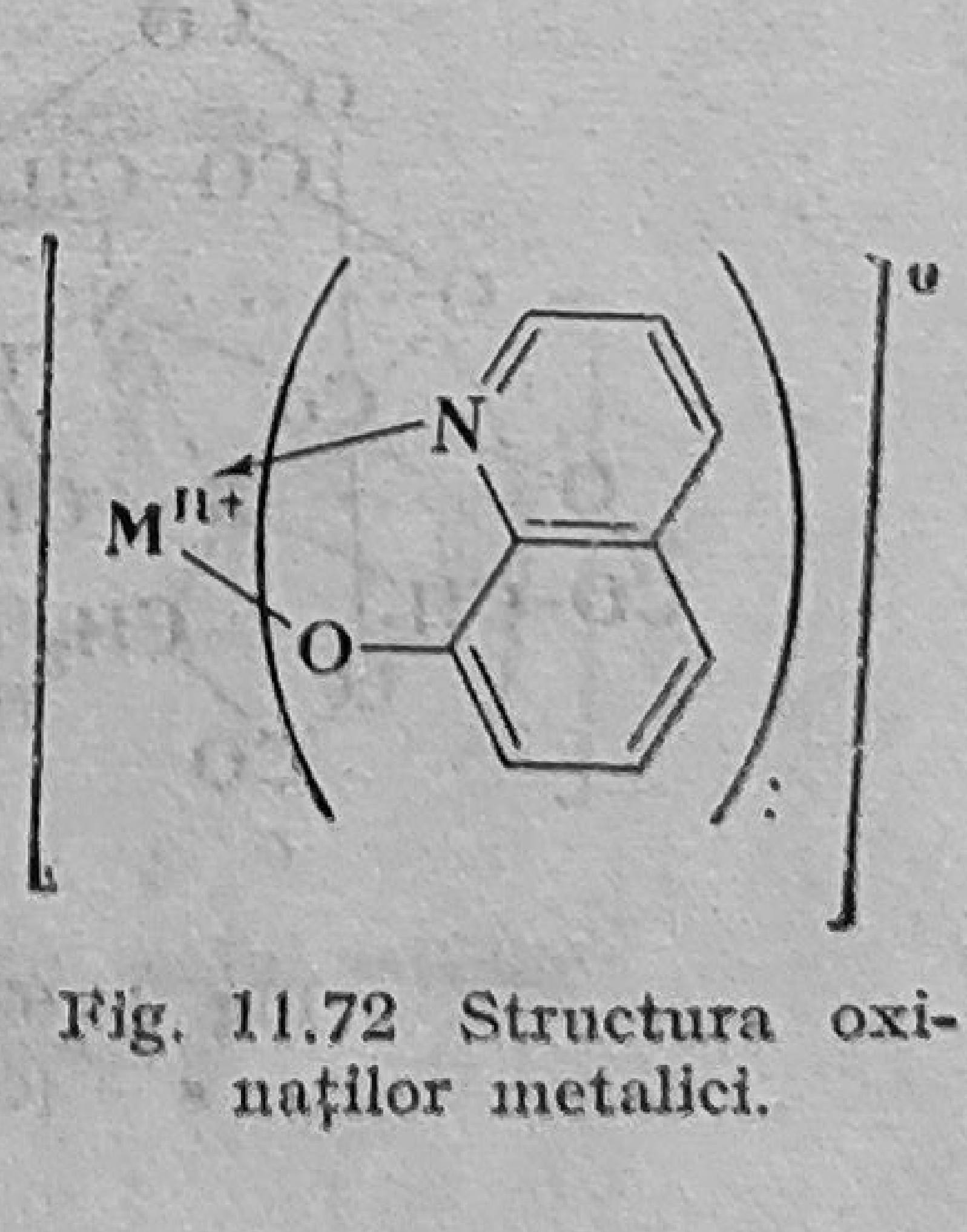


Fig. 11.72 Structura oxinaților metalici.

verzui, galben-brun, pînă la verde (Ni) ce pot fi extrase în cloroform și alți dizolvanți organici, de tipul: $[M^{II}(oxin)_2]$; M^{II} = Mg, Pb, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Cd; $[UO_2(oxin)_2] \cdot nH_2O$; $n=0,3$ sau 4; $[M^{III}(oxin)_3]$; M^{III} = Al, Ga, In, Tl, Bi, Sc, Fe, Ru; $[M^{IV}(oxin)_4]$; M^{IV} = Ti, Zr, Hf, Th, Nb, W, Sn; $[An(oxin)_4]$; An = U, Np, Pu, Am.

Chelații metalici cu α-nitrozo-β-naftol (fig. 11—73) cu aplicații în analiza chimică, se prezintă sub forma unor substanțe de culoare roșu-purpurie în cazul ionilor de Fe^{3+} și Co^{3+}, foarte solubili în alcool, eter, cloroform și alți dizolvanți organici.

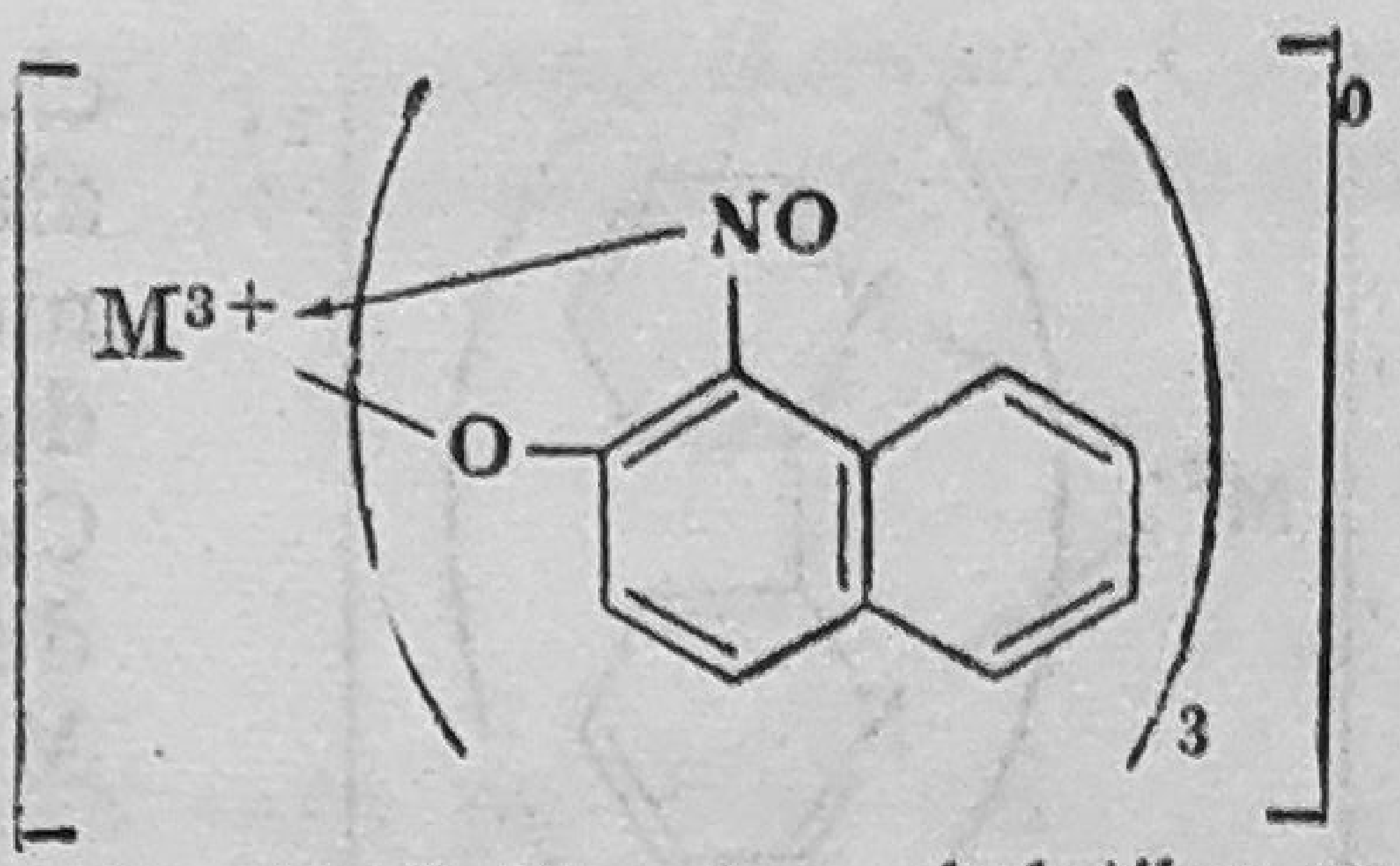


Fig. 11.73 Structura chelaților cu α-nitrozo-β-naftol.

11.17.3. CHELAȚI METALICI CONȚINÎND LIGANZI ÎN CARE ATOMUL DONOR ESTE AZOTUL

Dintre liganzii capabili să genereze chelați cu ionii metalici, coordinînd prin intermediul atomilor de azot, cei mai utilizați sînt: *dimetilglioxima, difeniltiocarbazona, difenilcarbazida, 1,10-fenantrolina, α, α'-dipiridilul, piridina și alții.*

Chelații cu dimetilglioxima (fig. 6—33) în cazul ionilor de Ni^{2+} și Fe^{2+} se prezintă colorați în roșu, iar chelatul de Pd^{2+} în galben, fiind solubili în cloroform.

Ditizona (difenil-tiocarbazona) formează chelați cu Ag, Pb, Mn, Co, Ni, Os, Ir, Pd, Pt, Cu, Zn, Cd, Hg, In, Bi, Fe, Au (fig. 11—74), extractibili în cloroform, tetraclorură de carbon, sulfură de carbon, etc., fiind colorați în galben (Ag), portocaliu (Bi), roșu-purpuriu (Zn), etc.

Difenilcarbazida, reacționează cu Mg, Hg și alți ioni metalici rezultînd chelați (fig. 11—75) ușor solubili în dizolvanți organici, colorați de la roșu-violet (Mg) la albastru-violet (Hg).

1,10-fenantrolina (ophen) și derivații săi, funcționează chelatic bidentat (fig. 11—76) dînd naștere la chelați ionici cu Fe^{2+}, Cd^{2+} sau cu ionii lantanidelor, de tipul $[Ln(ophen)_4](ClO_4)_3$; Ln = La, Ce, Pr, Nd, Eu, Dy.

α-α'-dipiridilul (dipy) funcționînd bidentat, formează cu ionii de Fe^{2+}, Cd^{2+} și alții,

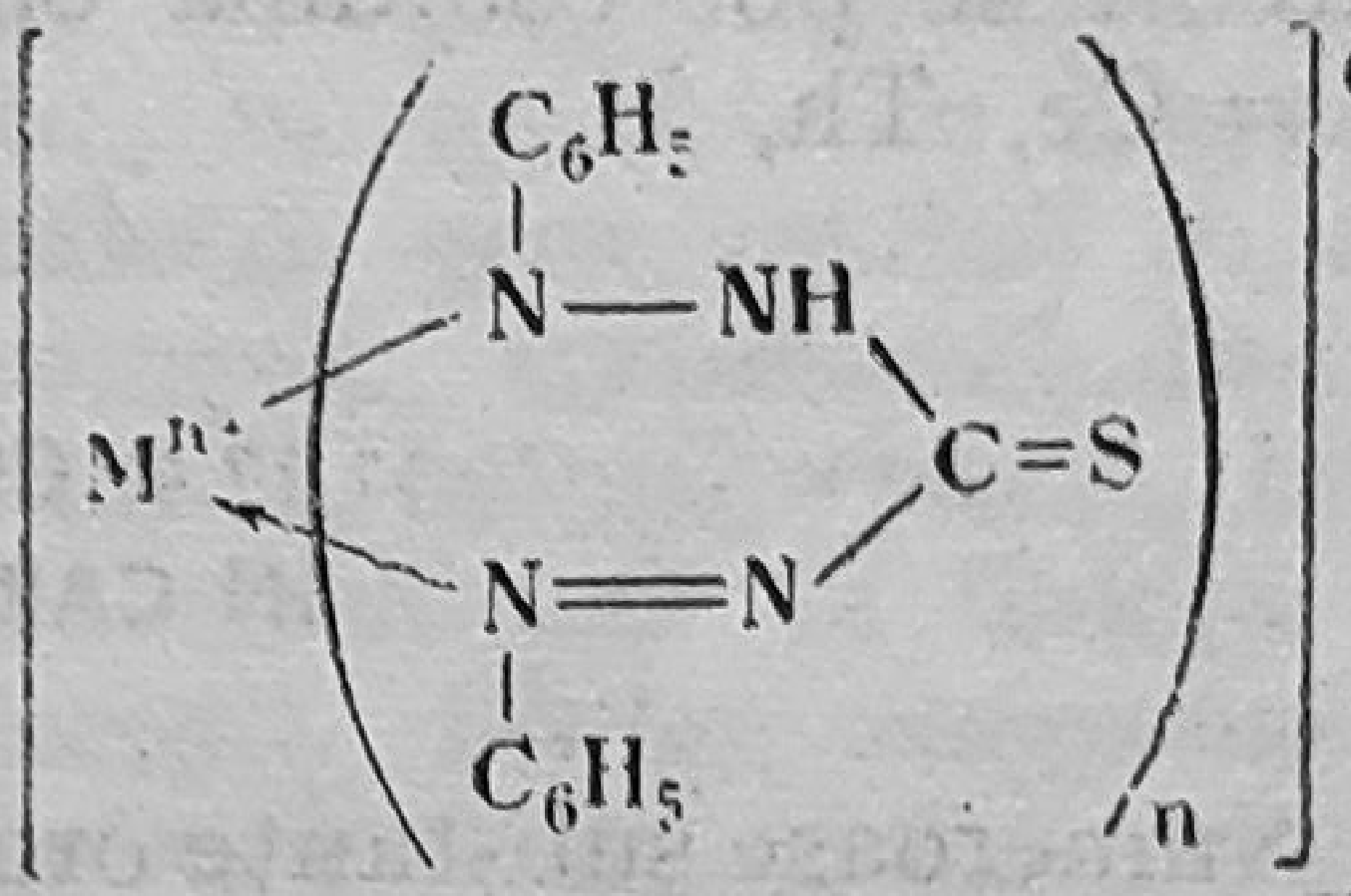


Fig. 11.74. Structura chelaților cu ditizona.

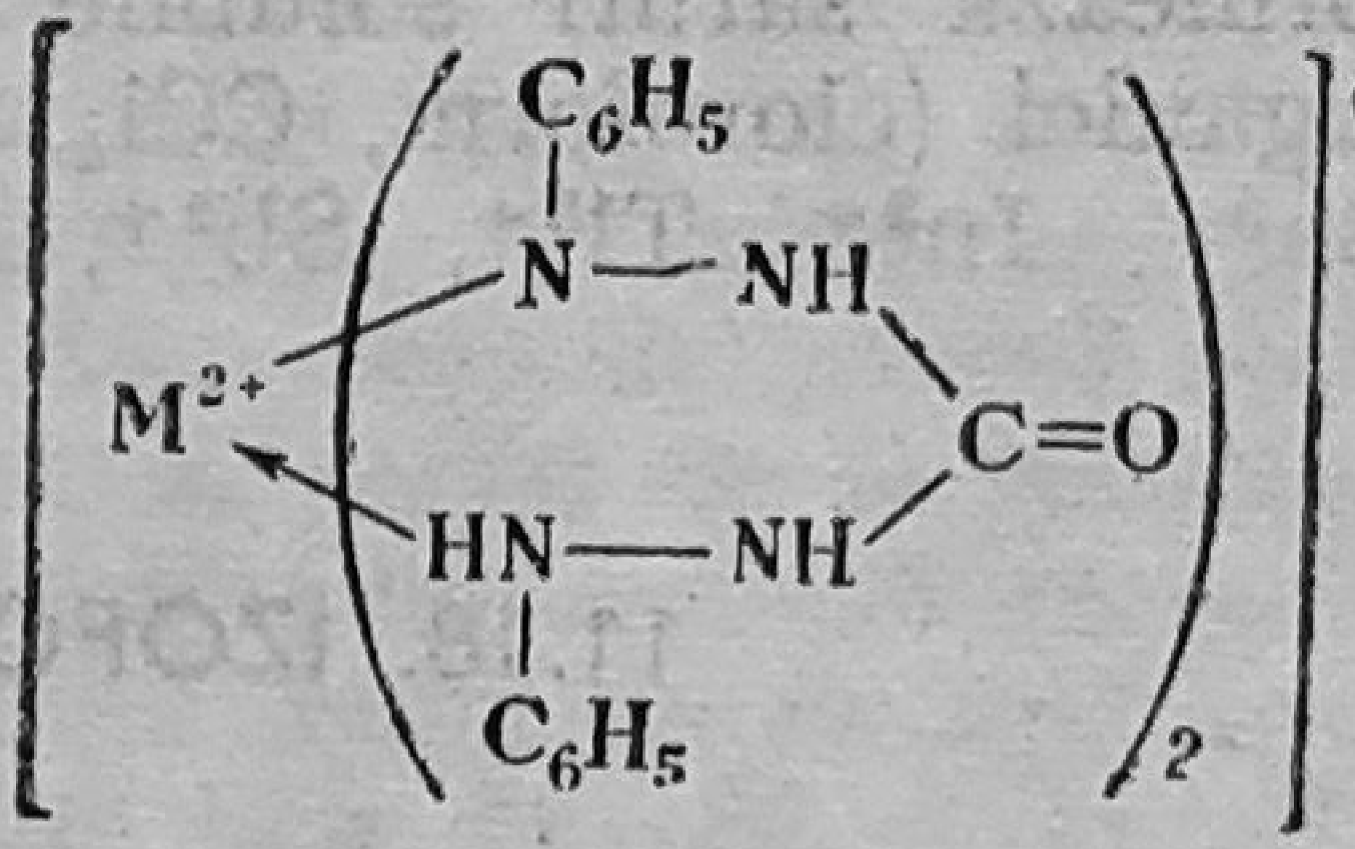


Fig. 11.75 Structura chelaților cu difenilcarbazida.

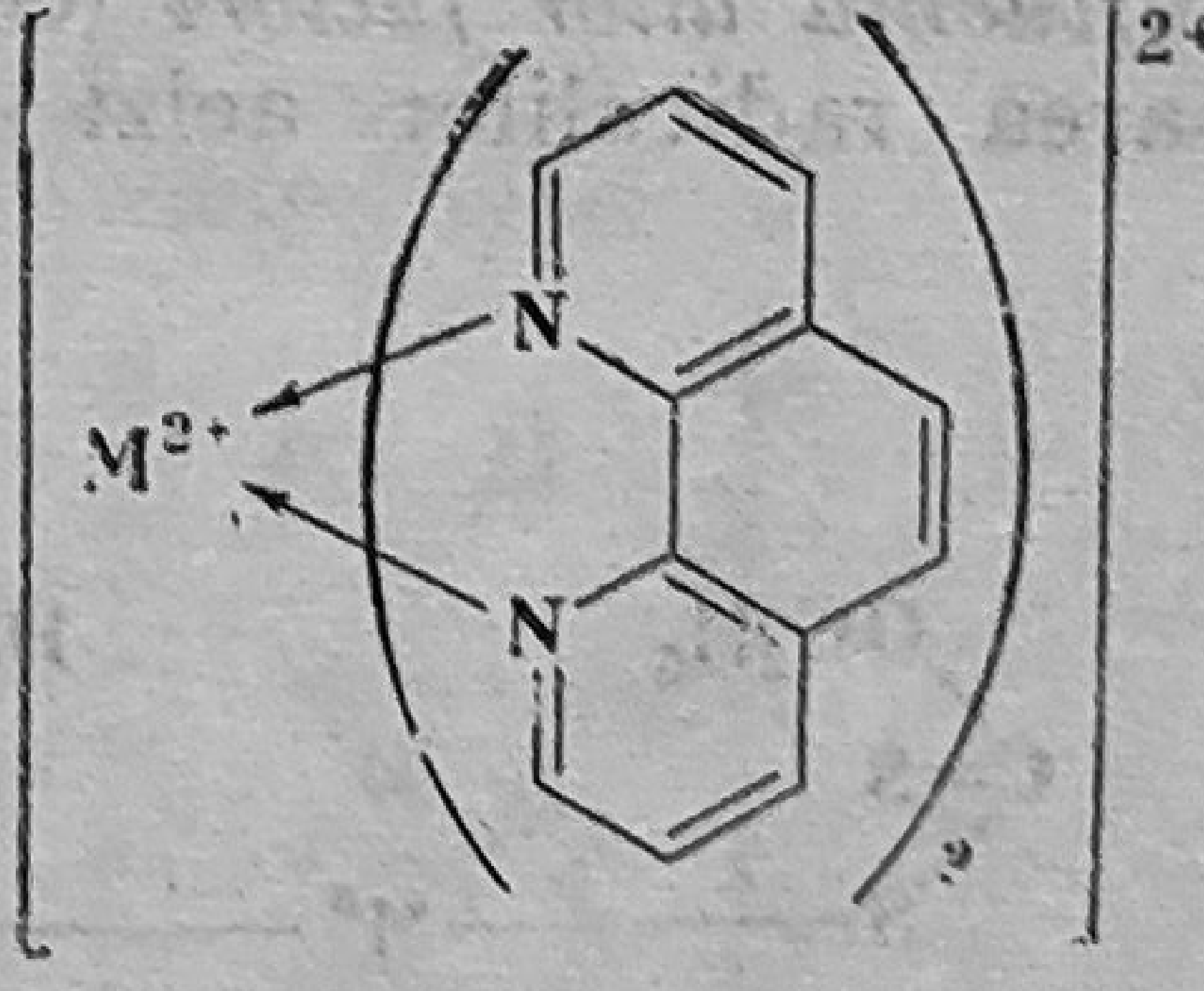


Fig. 11.76 Structura chelaților cu 1-10-fenantrolina.

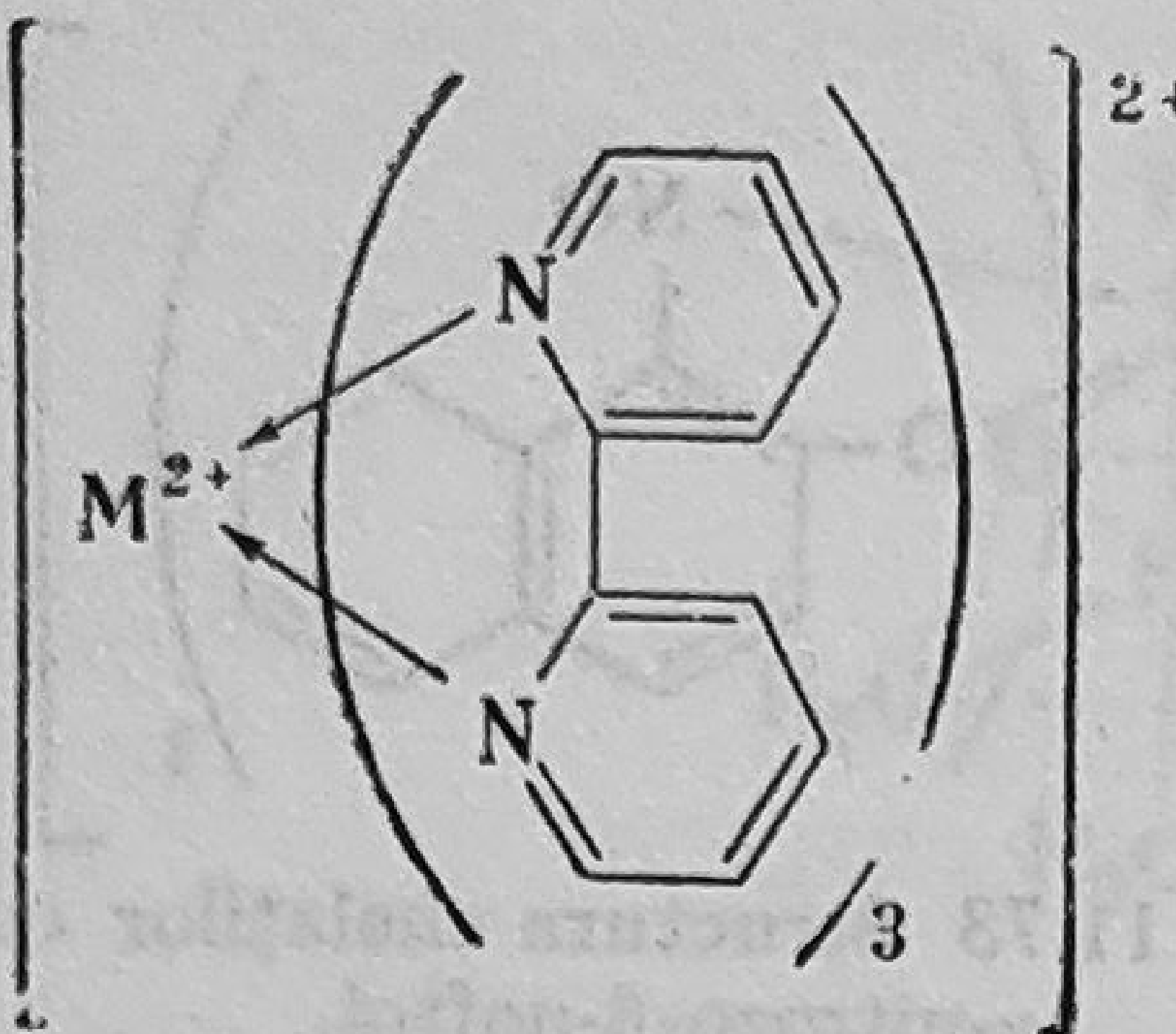


Fig. 11.77 Structura chelaților cu α′, α-dipiridilul.

chelați de tipul celor din figura 11—77. Metalele alcalino-pămîntoase și unele lantanide și actinide, au proprietatea de a forma chelați neutri de tipul: $[M(dipy)_4]$; M = Ca, Sr, Ba, Y, Sc, Ce, Nd, U. De asemenea se cunosc și săruri de tipul: $Na_4[M(dipy)_4][tetrahidrofuran]_8$; M = Th, U.

Adesea piridina și derivații săi completează la 8 coordinanța unor ioni metalici, cum se întîmplă în cazul dihidraților acetil-acetonaților de lantanide prin includerea unui mol de piridină: $[Ln(H_2O)_2(acac)_3(py)]$; Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb. Alteori se pot coordina chiar 8 moli de piridină: $[Cr(NCS)_6]_4[M(py)_8]_3$; M = Ce, Th, U.

11.17.4. CHELAȚI METALICI CONȚININD LIGANZI ÎN CARE ATOMUL DONOR ESTE SULFUL

Numeroase substanțe organice conținînd atomi de sulf în moleculă (xantogenați, dietilcarbamați, etc) pot genera chelați cu ionii metalici.

Xantogenatul de potasiu ($C_2H_5O \cdot CS \cdot SK$) reacționează cu metalele tranziționale divalente (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) rezultînd chelați (fig. 11—78) solubili în hidrocarburi aromatice, alifatice, alcool, cetone, etc.

Dietilditiocarbamatul de sodiu $(C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot SNa$ denumit și cupral, formează săruri solubile în apă (fig. 11—79) ușor solubile în solvenți organici (cloroform, CCl_4, etc.) cu ionii de Pb^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Sb^{3+}, Mn^{3+}.

11.18. IZOPOLIANIONI ȘI HETEROPOLIANIONI

Anionii unor acizi oxigenați anorganici polivalenți, cum sînt: GeO_3^{2-}, TeO_4^{2-}, VO_3^-, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} *și alții, sub acțiunea acizilor tari, se transformă prin condensare și complexare intermoleculară în polianioni.* Fenomenul constă din *acumularea de radicali acizi în sfera ionului complex, în urma creșterii concentrației ionilor de hidrogen în soluție, sau sub influența altor factori* (concentrație, temperatură, timp, etc). Prin condensarea radicalilor acizi de aceeași specie, se obțin *izopolianioni*, iar în

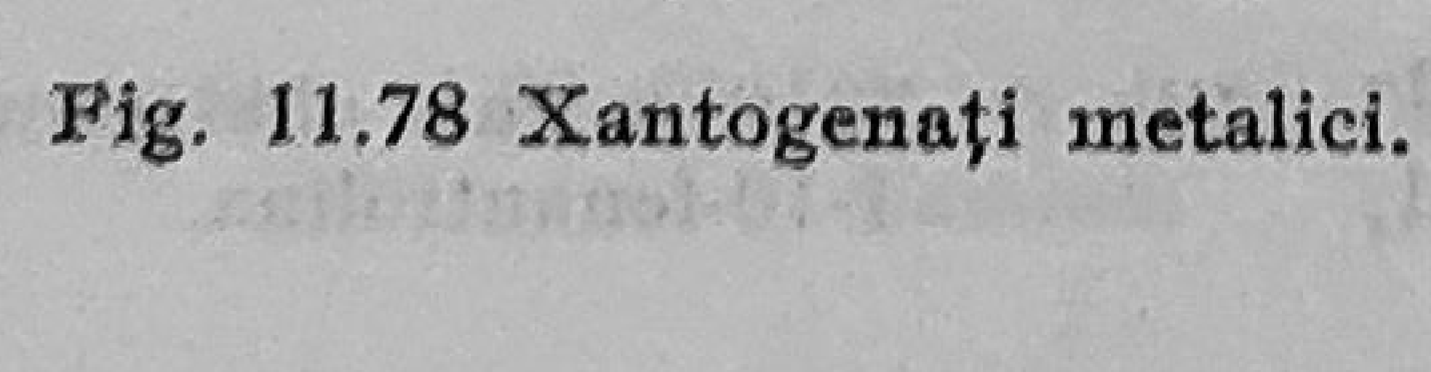


Fig. 11.78 Xantogenați metalici.

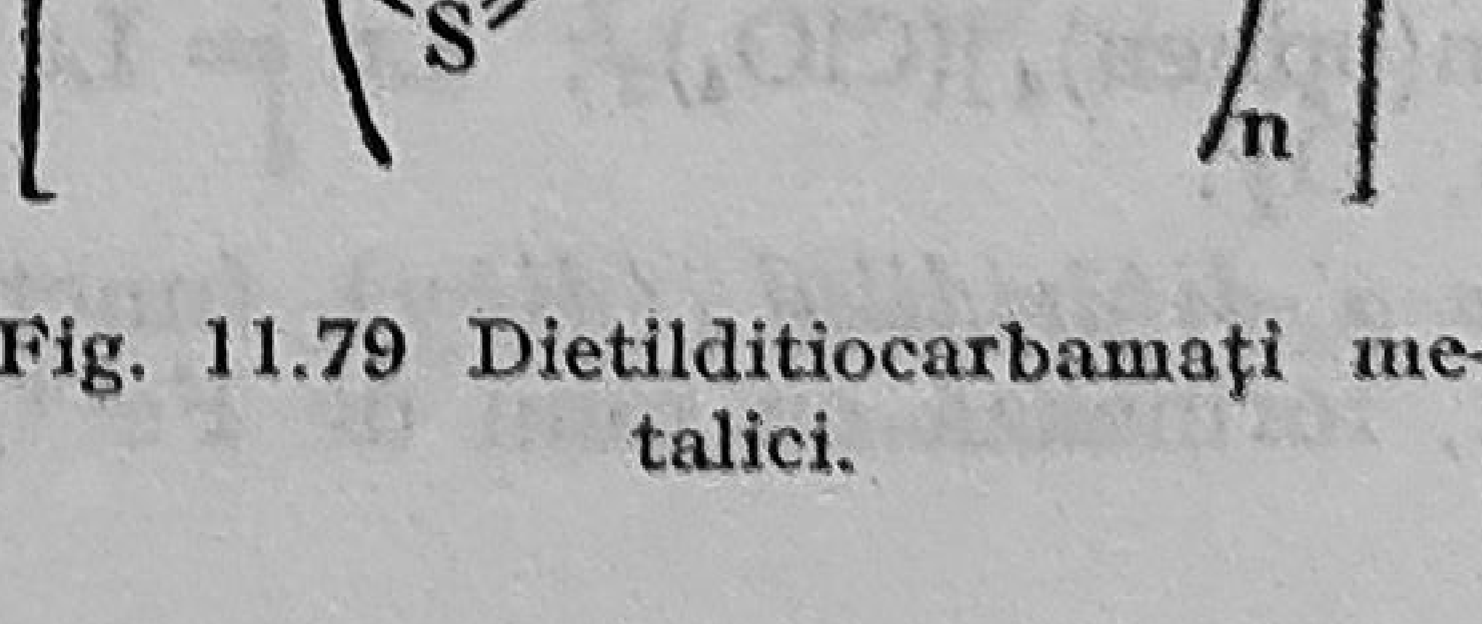


Fig. 11.79 Dietilditiocarbamați metalici.

cazul condensării de radicali acizi diferiţi, rezultă *heteropolianioni*. Corespunzător acestor polianioni se cunosc *poliacizi* (izopoliacizi şi heteropoliacizi) şi *polisăruri*.

11.18.1. IZOPOLIANIONII

Sinteza izopolianionilor, în principal se realizează pe două căi :

— dizolvarea anhidridelor acide (CrO_3, MoO_3, WO_3, etc.) în soluţiile sărurilor lor ;

— acidularea treptată a sărurilor simple: Na_2WO_4, Na_2MoO_4, etc. cu acizi tari ($HClO_4$, HNO_3, etc.).

Izopoliacizii şi sărurile lor, au greutăţi moleculare şi bazicităţi mari, cristalizînd cu un număr variabil de molecule de apă, în general fiind uşor solubile în apă, alcool, eter, acetonă, etc., în opoziţie cu derivaţii rezultaţi prin tratare cu baze organice, sau alcaloizi, greu solubili în apă şi solvenţi organici. Hidroxizii alcalini îi descompun, transformîndu-i în compuşi cu un grad mic de condensare. De altfel în soluţii apoase, între diferiţii izopolianioni se stabilesc echilibre care evoluează în funcţie de concentraţie, *p*H, temperatură, timp şi alţi factori. Dintre numeroasele metode fizico-chimice utilizate la studiul izopolianionilor, cromatografia pe hîrtie, în cazul irigării cu soluţii saturate de NaCl, a permis separarea diferitelor specii în echilibru pe baza proprietăţilor ce o au formele condensate de a rămîne la start sau în apropiere, spre deosebire de cele prezente în echilibru, capabile să migreze, ajungînd pînă în apropierea frontului (fig. 11—80).

Pentru înţelegerea proceselor de condensare ce decurg în soluţii apoase, un bun exemplu îl constituie condensarea anionului WO_4^{2-} cu structură tetraedrică. Prin acidularea soluţiilor de wolframat, se adiţionează un proton la unul din cei patru atomi de oxigen, fapt care determină slăbirea şi deci alungirea legăturilor W = O, trecîndu-se astfel de la structura tetraedrică la o structură octaedrică, prin coordinarea a două molecule de apă (fig. 11—81). Ulterior, prin deplasarea unei molecule de apă coordinată cu un anion WO_4^{2-} se obţine un diwolframat (fig. 11—82 şi 11—83).

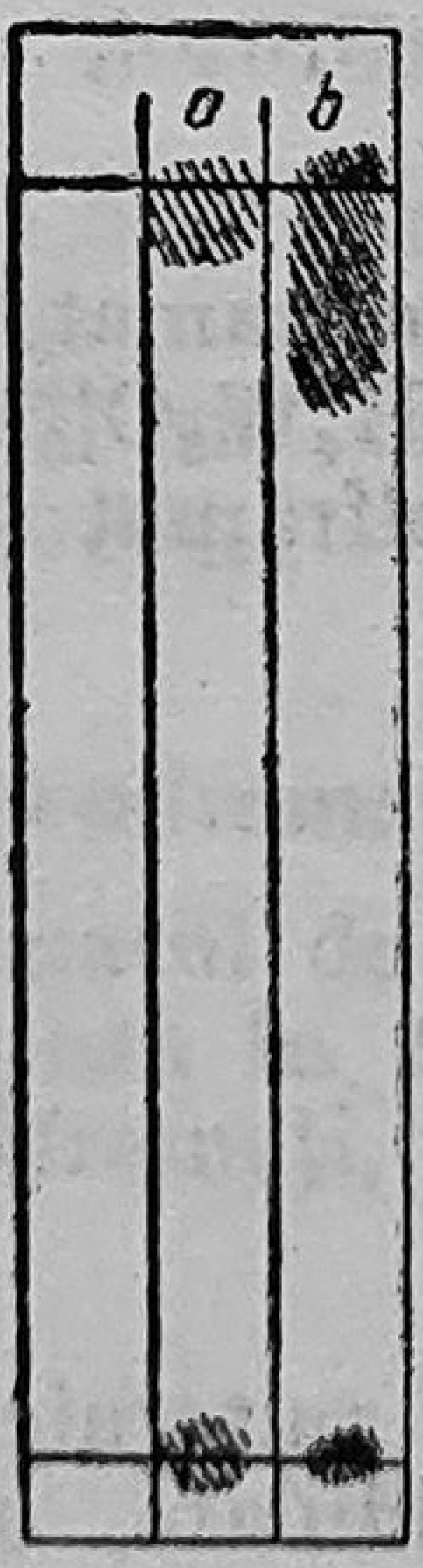
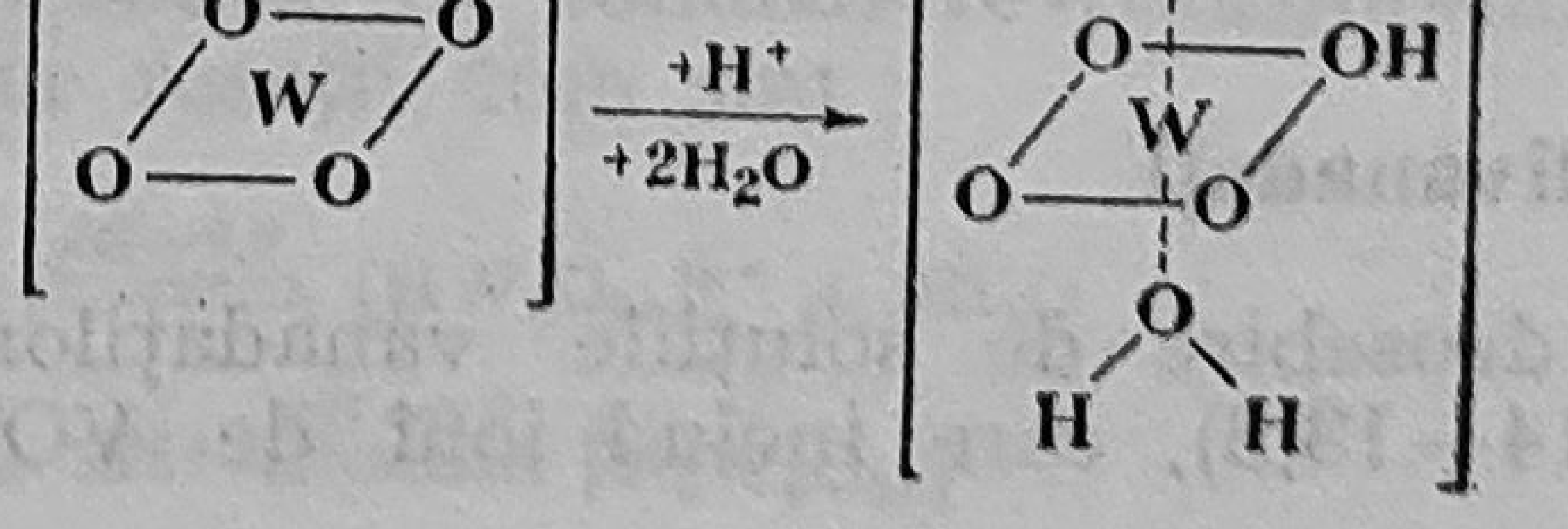


Fig. 11.80 Comportarea cromatografică a Na_2WO_4: *a* — la *p*H~5,5; *b* — la *p*H~3,3.

Fig. 11.81 Trecerea ionului WO_4^{2-} de la structură tetraedrică la structură octaedrică.



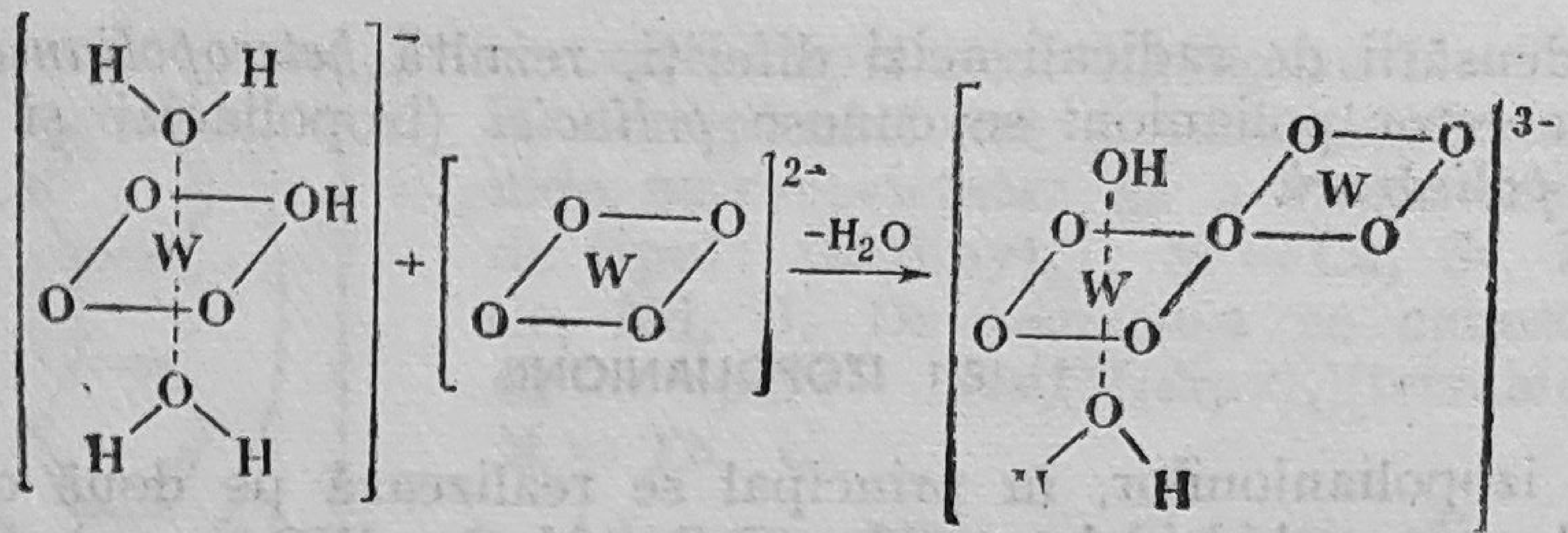


Fig. 11.82 Interacţiunea ionului $WO_4^{2-}\cdot 2H_2O$ cu un alt ion WO_4^{2-} în procesul de condensare.

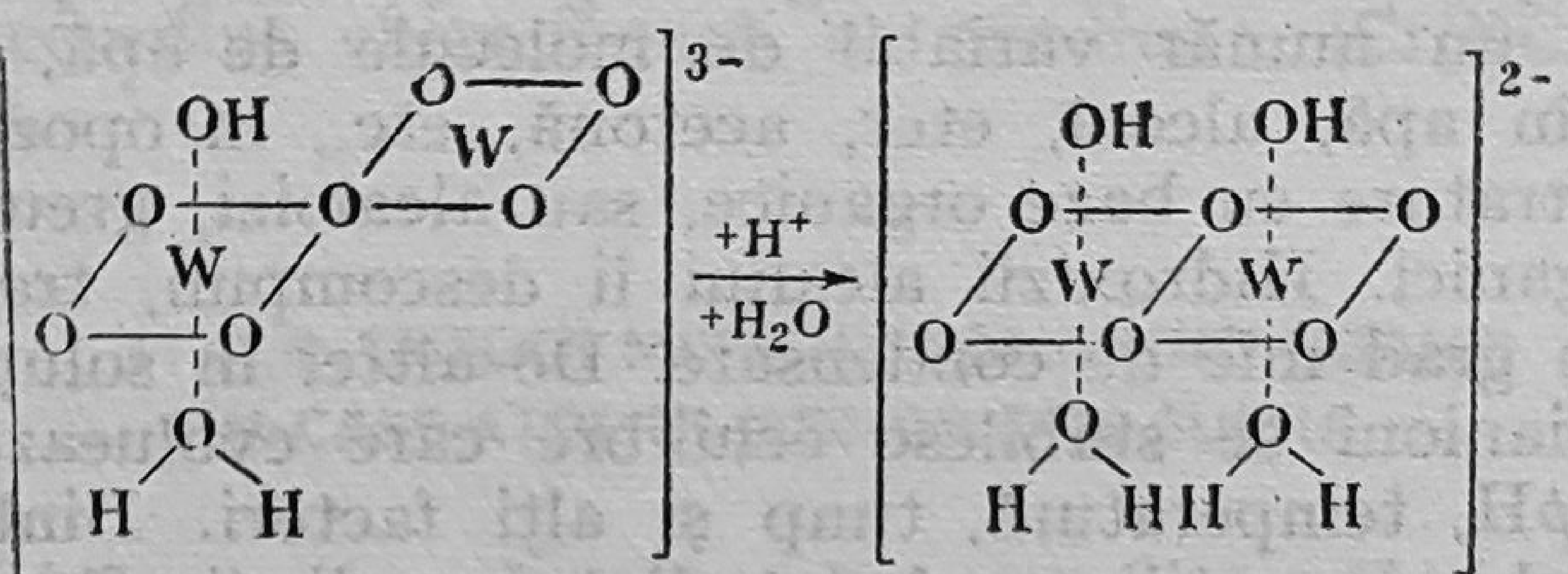


Fig. 11.83 Formarea ionului diwolframic.

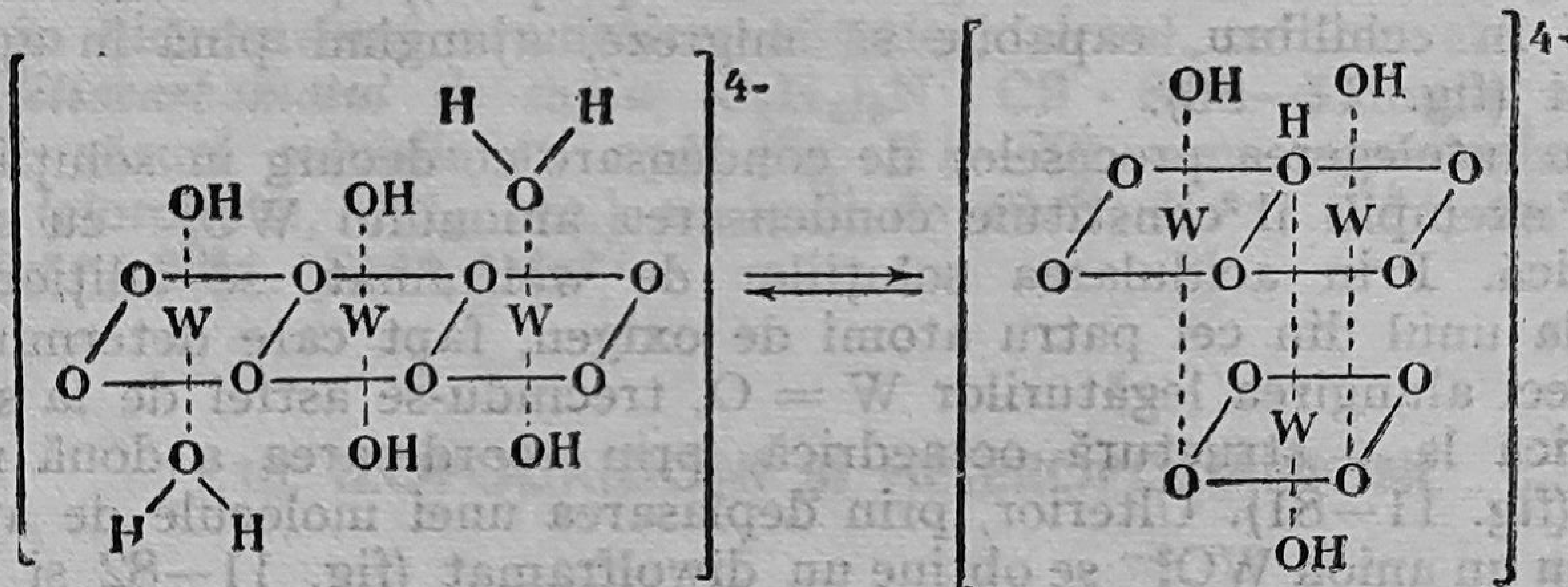


Fig. 11.84 Formarea ionului triwolframat liniar ciclic: $H_4W_3O_{13}^{4-}$.

Analog, un alt tetraedru WO_4^{2-} poate adiţiona la diwolframat, rezultînd un triwolframat liniar ciclic (fig. 11—84) sau „limită" $H_4W_3O_{13}^{4-}$. În cele din urmă condensarea duce la formarea de hexawolframat şi dodecawolframat conform reacţiilor:

$$2[H_4W_3O_{13}]^{4-} + 3H^+ \rightleftharpoons [HW_6O_{21}]^{5-} + 5H_2O \qquad (11-90)$$

$$2[HW_6O_{21}]^{5-} + 4H^+ \rightleftharpoons [H_2W_{12}O_{40}]^{6-} + 2H_2O \qquad (11-91)$$

Izopolivanadaţi

Spre deosebire de soluţiile vanadaţilor obişnuiţi, puternic alcaline ($pH \sim 14-13{,}3$), care includ ioni de VO_4^{3-}, prin acidulare, se produc reacții de condensare, favorizînd obținerea unor izopolianioni de tipul: $V_2O_7^{4-}$, $V_4O_{12}^{4-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$, $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$, $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$, de exemplu:

$$2VO_4^{3-} + 2H^+ \xrightleftharpoons{pH \sim 8{,}4} V_2O_7^{4-} + H_2O \qquad 11-92)$$

$$4VO_4^{3-} + 8H^+ \xrightleftharpoons{pH \sim 7{,}2} V_4O_{12}^{4-} + 4H_2O \qquad (11-93)$$

$$10VO_4^{3-} + 25H^+ \xrightleftharpoons{pH \sim 3{,}8} [HV_{10}O_{28}]^{5-} + 12H_2O \qquad (11-94)$$

Dintre izopolivanadați, cei mai studiați sînt cei de tipul: $M_4^IV_2O_7$ $M^I = Na$, K; $M_4^I[V_4O_{12}]$; $M_4^I = K$, NH_4 și $M_5^I[HV_{10}O_{28}]$; $M^I = Na$, K.

Izopoligermanați

În prezent se cunosc de la di- la octagermanați, acizii și sărurile respective derivînd de la anionii de tip: $[Ge_2O_5]^{2-}$; $[Ge_4O_9]^{2-}$; $[Ge_5O_{11}]^{2-}$; $[Ge_7O_{16}]^{4-}$, obținuți prin acidulare, de exemplu:

$$5HGeO_3^- + 3H^+ \rightleftharpoons Ge_5O_{11}^{2-} + 4H_2O \qquad (11-95)$$

$$8HGeO_3^- + 5H^+ \rightleftharpoons [HGe_8O_{18}]^{3-} + 6H_2O \qquad (11-96)$$

Familia izopoligermanaților este destul de numeroasă, cei mai reprezentativi derivați fiind de tipul: $M_2^IGe_2O_5$; $M_2^IGe_4O_9$; $M_2^IGe_5O_{11}$; $M^I = Li$, Na, K, Ag, etc. În soluții apoase se găsesc următoarele echilibre:

$$\begin{array}{rl} 35H_2GeO_3 \xrightleftharpoons{pH \sim 9} & 7H_2Ge_5O_{11} + 28H_2O \\ & \quad \upharpoonleft\!\downharpoonright + 3H_2O \\ & 5H_4Ge_7O_{16} \end{array} \qquad (11-97)$$

Izopolimolibdați

Prin condensarea MoO_4^{2-} în soluții apoase, au fost identificați tetra-, hexa-, hepta-, octa- și dodecamolibdați: $[Mo_4O_{13}]^{2-}$; $[Mo_6O_{21}]^{6-}$, $[H_2Mo_6O_{21}]^{4-}$, $[H_3Mo_6O_{21}]^{3-}$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[HMo_7O_{24}]^{5-}$, $[Mo_8O_{26}]^{4-}$, $[H_2Mo_8O_{26}]^{2-}$, $[H_2Mo_{12}O_{40}]^{6-}$. Dintre reacțiile de condensare menționăm:

$$6MoO_4^{2-} + 6H^+ \xrightleftharpoons{pH \sim 6{,}5-5{,}5} [Mo_6O_{21}]^{6-} + 3H_2O \qquad (11-98)$$

$$7MoO_4^{2-} + 8H^+ \xrightleftharpoons{pH \sim 5{,}5-4{,}0} [Mo_7O_{24}]^{6-} + 4H_2O \qquad (11-99)$$

La $pH \sim 1{,}5$ este stabil dodecamolibdatul $[H_2Mo_{12}O_{40}]^{6-}$. Cele mai cunoscute săruri sînt: tetramolibdatul de sodiu $Na_2[Mo_4O_{13}] \cdot nH_2O$; $n = 6{,}7$, cristalizînd sub formă de prisme incolore și paramolibdatul de amoniu $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$ sub formă de prisme incolore, monocline, solubile în apă.

Izopoliwolframați

Wolframatul de sodiu, stabil la $pH \sim 8$, prin reacții de acidulare, prin încălzire, sau în timp, suferă procese de condensare transformîndu-se în izopoliwolframați, pe baza unor reacții cum sînt:

$$6WO_4^{2-} + 7H^+ \xrightleftharpoons{pH \sim 6{,}6} [HW_6O_{21}]^{5-} + 3H_2O \qquad (11-100)$$

$$[HW_6O_{21}]^{5-} + 2H^+ \xrightleftharpoons{pH \sim 3{,}3} [H_3W_6O_{21}]^{3-} \qquad (11-101)$$

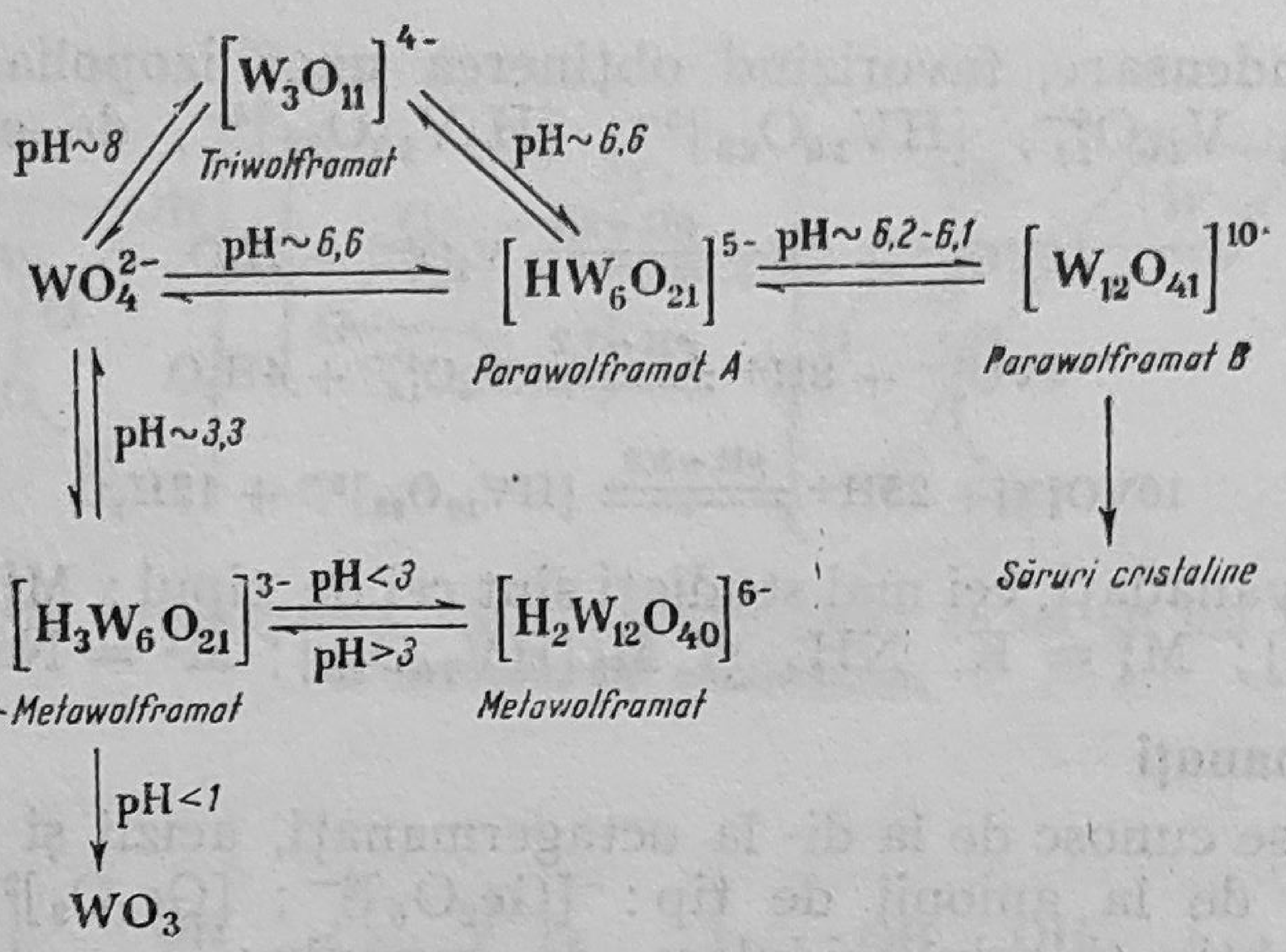


Fig. 11.85 Schema echilibrelor existente în soluţiile de wolframaţi în funcţie de pH.

La $pH \sim 3$ se formează dodecawolframaţi de tipul $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ aşa cum s-a arătat mai înainte, iar la $pH \sim 0,9$ precipită WO_3. Echilibrele ce pot exista în soluţii de ioni wolframici în funcţie de pH pot fi redate schematic ca în fig. 11—85. Dintre izopoliwolframaţi, cel mai important este *parawolframatul de sodiu:* $Na_5[HW_6O_{21}]$ substanţă cristalină, incoloră.

11.18.2. HETEROPOLIANIONII

Heteropolianionii rezultă prin condensarea oxianionilor unor metale grele (VO_4^{3-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, etc) *în prezenţă de radicali acizi diferiţi* (PO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, IO_6^{5-}, etc.) *în mediu puternic acid:*

$$HPO_4^{2-} + 12WO_4^{2-} + 23H^+ \rightleftharpoons [PW_{12}O_{40}]^{3-} + 12H_2O \qquad (11-103)$$

$$SiO_3^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 22H^+ \rightleftharpoons [SiMo_{12}O_{40}]^{4-} + 11H_2O \qquad (11-104)$$

Heteropoliacizii şi sărurile lor, au greutăţi moleculare şi bazicităţi mari şi cristalizează cu 5—28 molecule de apă. Heteropoliacizii se comportă ca acizi puternici, cu constante de disociere cuprinse între 10^{-1} şi 10^{-3}, uşor solubili în apă, alcool, eter, etc., iar sărurile lor cu bazele organice, alcaloizii şi unii ioni cum sînt K^+, NH^+, Cs^+ au solubilitate foarte scăzută.

Stabilitatea lor depinde de pH-ul soluţiilor, în general fiind stabili în medii puternic acide. De asemenea stabilitatea depinde de modul de sinteză, de natura grupelor coordinative, de natura şi starea de oxidare a atomului central. După rapoartele de combinare a atomilor X = B, Si, P, As, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Ga şi M = V, Nb, Mo, W, etc. se cunosc serii de heteropolianioni bine definite de tipul: 1 : 12; 1 : 11; 1 : 9; 1 : 6; 1 : 3 şi altele, cele mai importante fiind seriile 1 : 12 şi 1 : 6 de tipul: $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ şi $[X^{n+}M_6O_{24}]^{(12-n)-}$.

Cele mai importante tipuri de structuri ale heteropolianionilor sînt de forma: $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$; $[X^{\cdot}+W_{10}O_{36}H_2]^{(10-n)-}$; $[X^{n+}Mo_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$.

Heteropolianioni cu structură de tipul $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$.

Acest tip de heteropolianioni, din care fac parte $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ şi $H_3[PW_{12}O_{40}]$, a fost studiat de către Keggin prin cercetări roentgenostructurale şi el constă dintr-un tetraedru înconjurat de 12 octaedrii de MO_6 aranjaţi în patru grupe de cîte trei octaedre. În fiecare octaedru, atomul central M se află înconjurat de şase atomi de oxigen. Într-o astfel de structură, fiecare octaedru MO_6 se leagă printr-o muchie comună cu alte două octaedre MO_6, astfel încît un atom de oxigen este comun celor trei octaedre şi totodată face parte şi din tetraedrul XO_4 (fig. 11—86). În centrul golului tetraedric se află elementul generator de complex X. Fiecare atom de metal M se leagă de alţi patru atomi M prin punţi de oxigen, formînd o reţea închisă, o carcasă (fig. 11—87). La rîndul lor, fiecare atom M din carcasă este legat de un alt atom de oxigen ce nu participă la formarea reţelei. Deoarece fiecare atom M din carcasă este înconjurat de cinci atomi de oxigen, pentru a fi satisfăcut coordinativ, el stabileşte legături coordinative donor-acceptor cu unul din atomii de oxigen al tetraedrului XO_4 conform ciclului redat de Sidgwick (fig. 11—88). Exemple de heteropoliacizi cu structură de acest tip sînt:

$$H_5[BW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O;\ H_4[GeW_{12}O_{40}] \cdot 24H_2O;\ H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$$

$$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot H_2O;\ H_4[GeMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O;\ H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$$

De asemenea se cunosc sărurile lor cu Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl, NH_4, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Co, Ni, etc.

Heteropolianioni cu structură posedînd cavitate octaedrică

Caracteristic pentru structura acestui tip de heteropolianioni, este înconjurarea octaedrică a atomului central, prin adiţia pe laturile octaedrului central XO_6 a 12 octaedre MO_6.

Din acest tip de structură fac parte:

— $[MnV_{13}O_{39}]^{9-}$ şi $[MnV_{14}O_{40}]^{6-}$ în care octaedrul al treisprezecelea este plasat între cele patru octaedre VO_6 iar al patrusprezecelea se află în poziţia *trans* faţă de al treisprezecelea (fig. 11—89);

— $[X^{n+}M_6O_{24}]^{(12-n)-}$; M = Mo, W, ...; X = Te^{6+}, I^{7+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Rh^{3+}, Ga^{3+}. Structura lor este formată din şase octaedrii de MO_6

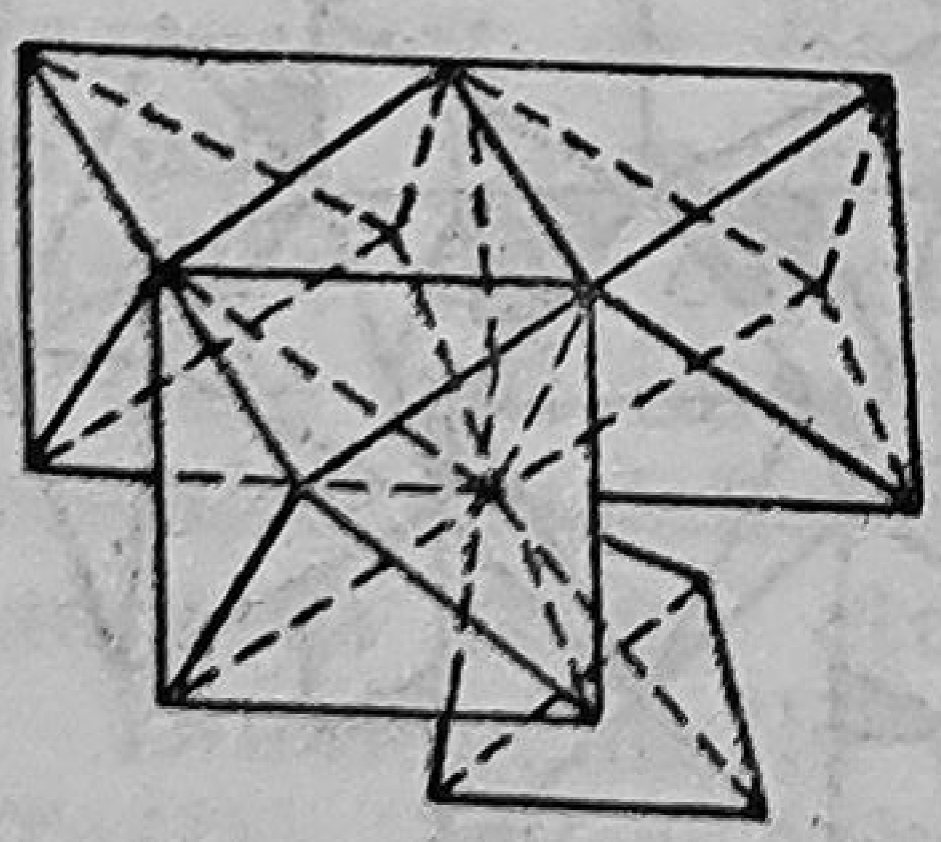


Fig. 11.86 Grup de trei octaedre MO_6.

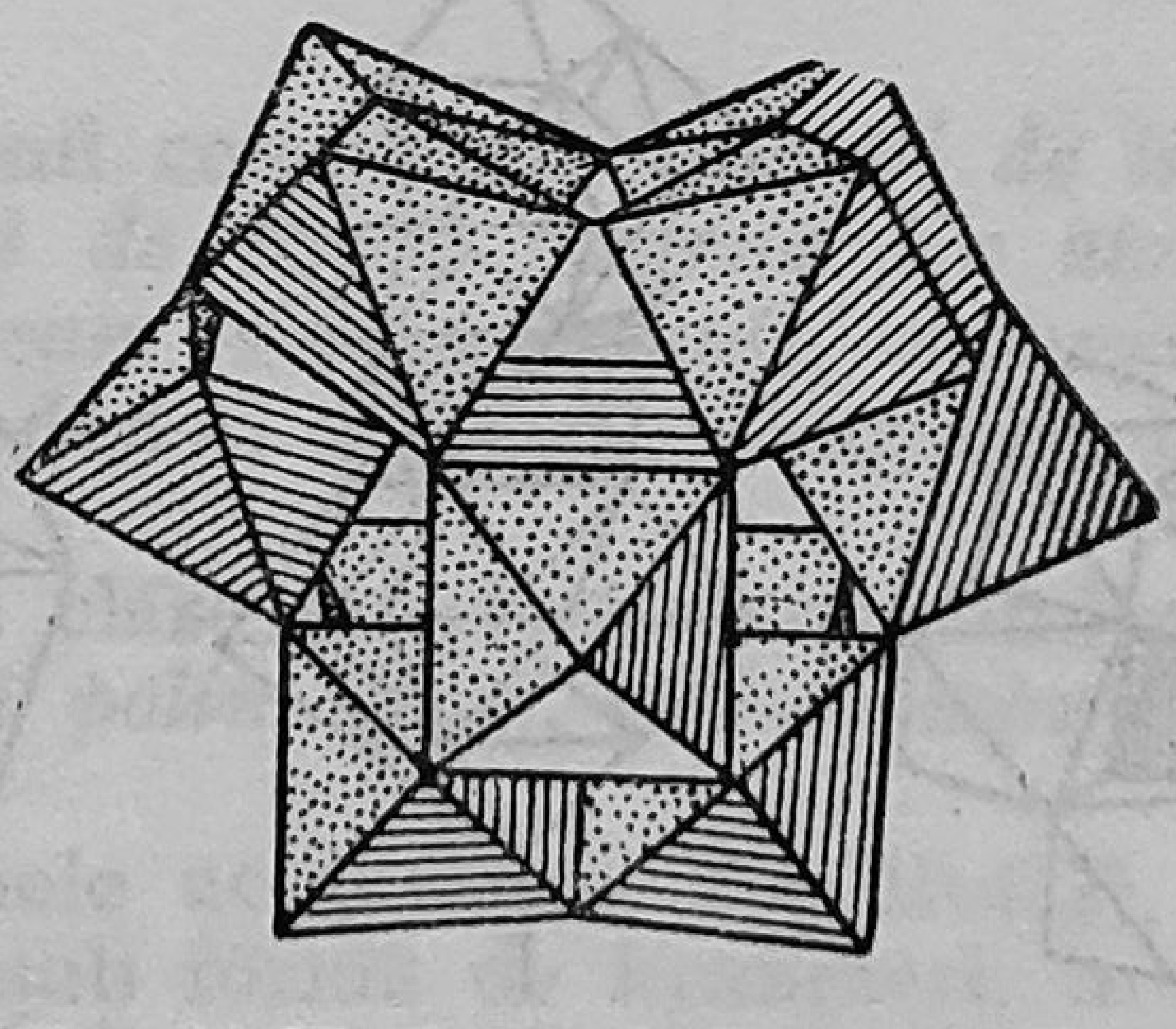


Fig. 11.87 Carcasă formată din patru grupe a cîte trei octaedre MO_6 corespunzătoare structurii ionilor: $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$.

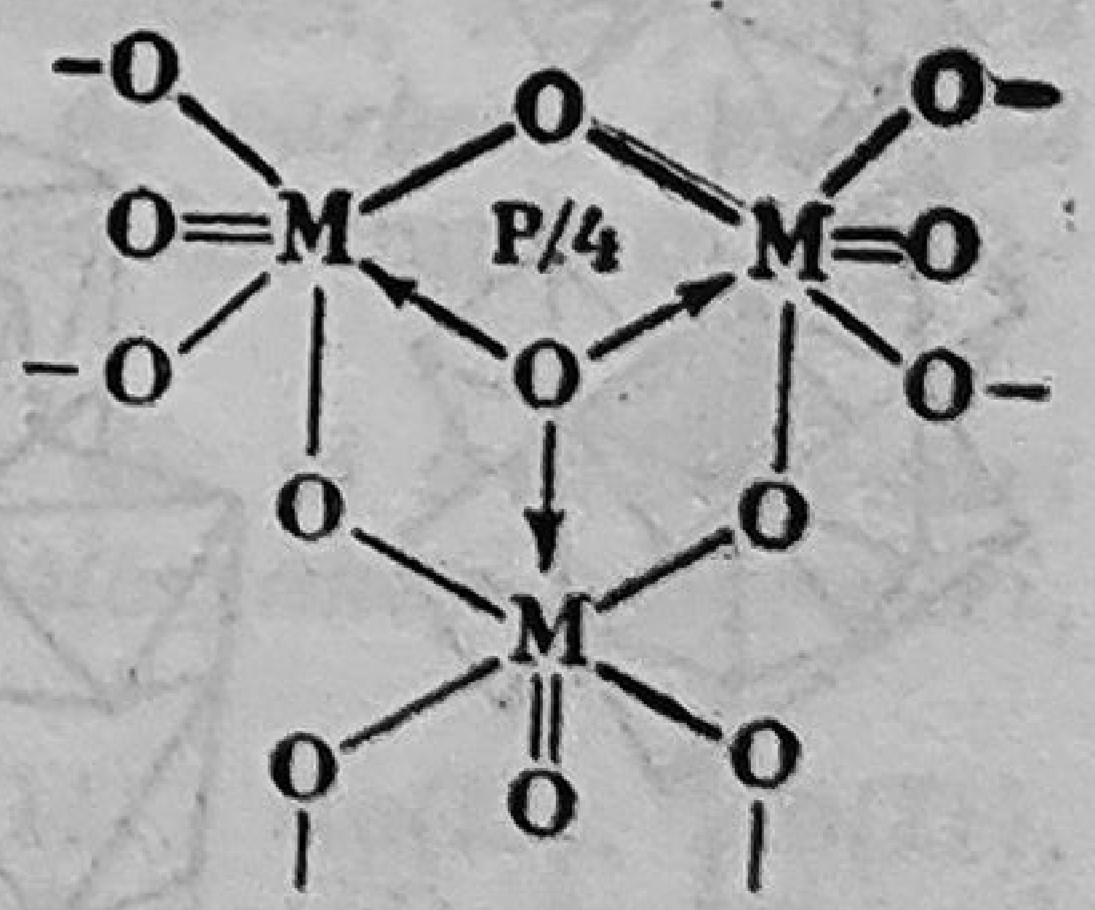


Fig. 11.88 Ciclul Sidwick corespunzător ionilor cu structură Keggin.

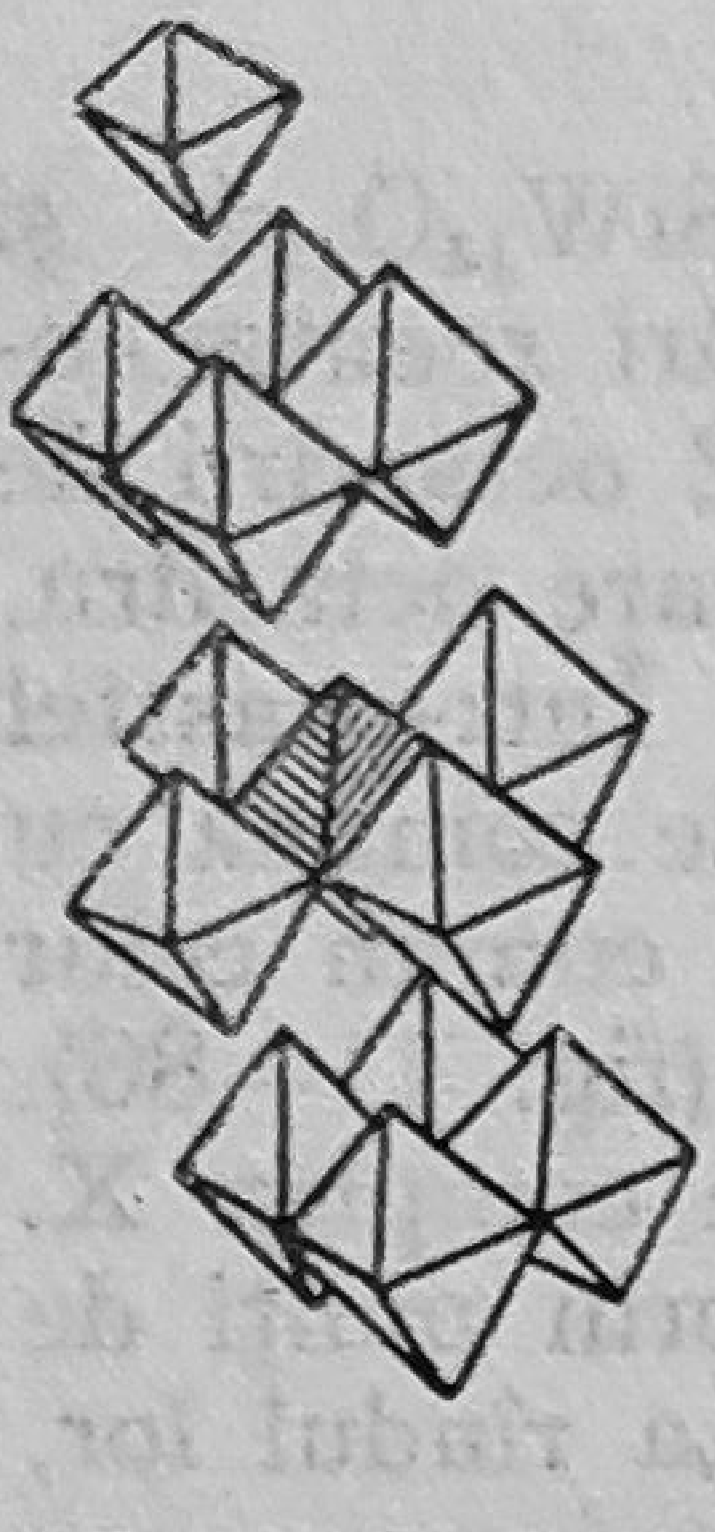


Fig. 11.89 Structura anionilor de tipul: $[MnV_{13}O_{33}]^{9-}$ și $[MnV_{14}O_{40}]^{8-}$.

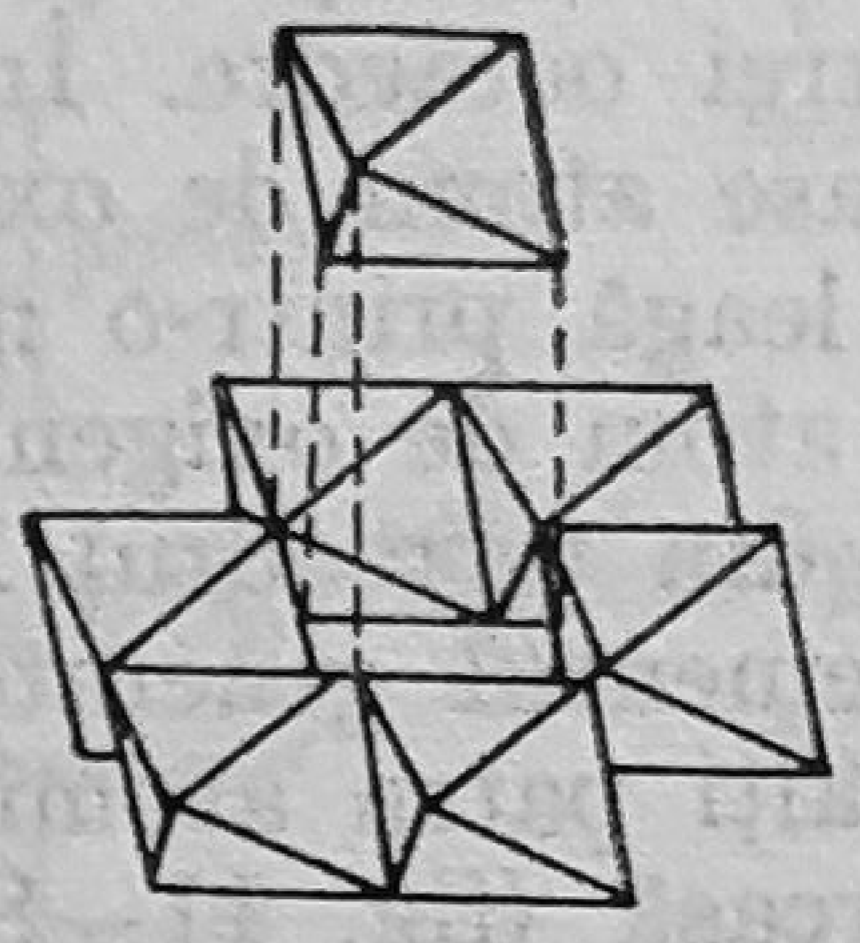


Fig. 11.90 Structura anionilor $[X^{n+}M_6O_{24}]^{(12-n)-}$

așezați inelar în așa fel încît fiecare octaedru să aibă două muchii comune cu vecinii săi. Spațiul rezultat în interiorul inelului este o cavitate de mărimea unui octaedru MO_6, în centrul căruia se află atomul generator de complex (fig. 11—90). Astfel de structuri prezintă $K_6[TeMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$ și $(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}]\cdot 7\ H_2O$;

— $[Co_2MO_{10}O_{38}]^{8-}$ rezultat din unirea a doi anioni $CoMo_6O_{24}^{2-}$ din structura cărora se îndepărtează două octaedre MoO_6 iar cele două fragmente obținute cu raport de 5 : 1 se alipesc după o prealabilă rotire cu 180° unul față de celălalt (fig. 11—91);

— $[X^{4+}Mo_9O_{32}]^{6-}$; $X=Mn^{4+}$, Ni^{4+}, este dată în figura 11—92;

Heteropolianioni cu structură de tip $[X^{n+}W_{10}O_{36}H_2]^{(10-n)-}$

Din această grupă fac parte heteropolianionii conținînd lantanide: La(III), Ce(IV) și actinide: Th(IV) și U(IV), cunoscuți prin tendința de a forma compuși în raport M : W = 1 : 10, a căror structură este prezentată în fig. 11—93.

Heteropolianioni cu structură de tip $[X^{4+}M_{12}O_{42}]^{8-}$

Lantanidele și actinidele tetravalente (X^{4+} = Ce, Th, U, Np) generează heteropolianioni cu structură caracterizată printr-o înconjurare icosaedrică a atomului central și conținînd grupări de cîte doi octaedrii MO_6 legați prin laturi comune (fig. 11—94).

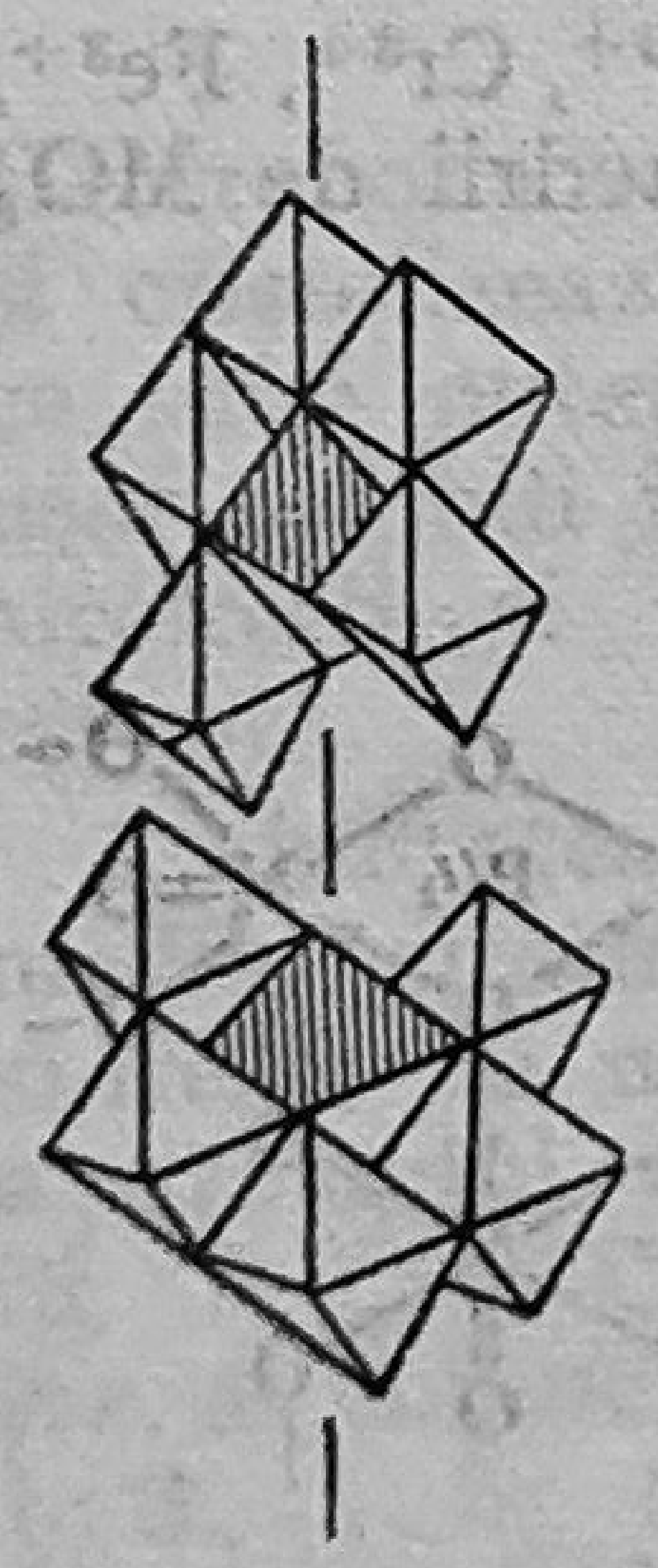


Fig. 11.91 Structura ionului $[Co_2Mo_{10}O_{38}]^{8-}$.

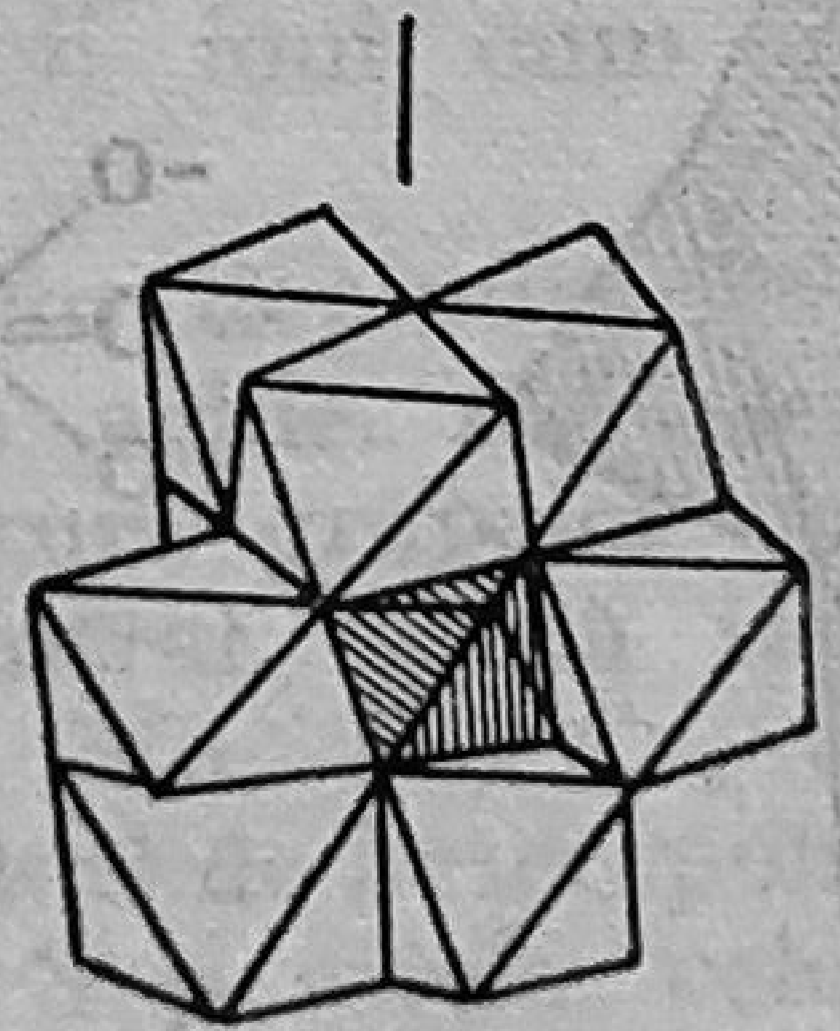


Fig. 11.92 Structura anionilor $[X^{4+}Mo_9O_{32}]^{6-}$.

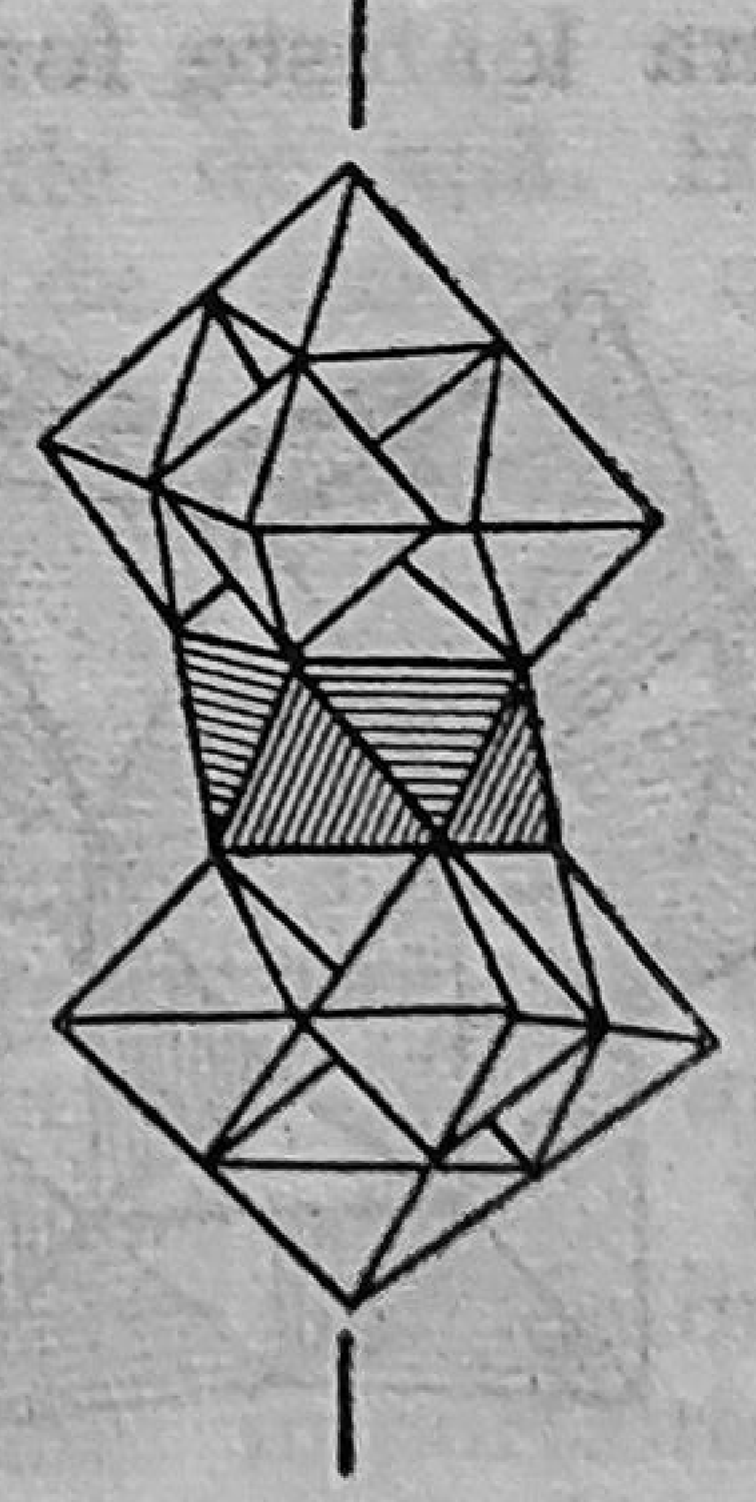


Fig. 11.93. Structura anionilor $[X^{n+}W_{10}O_{36}H_2]^{(10-n)-}$.

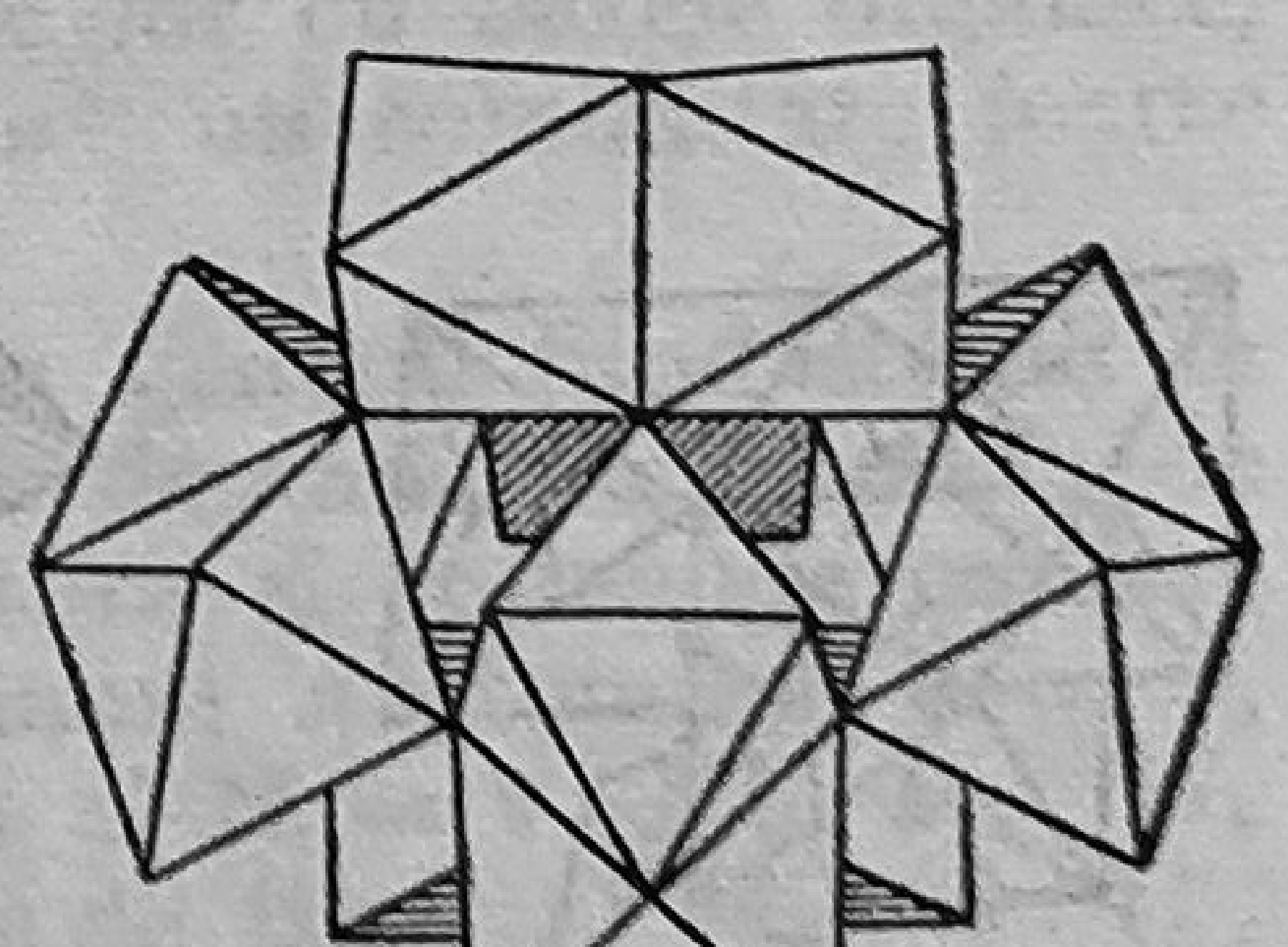


Fig. 11.94 Structura anionilor $[X^{4+}M_{12}O_{42}]^{8-}$.

Heteropolicombinații mixte

Heteropolicombinațiile mixte includ în sfera de coordinare două feluri de atoni metalici diferiți. De exemplu în compușii de formă generală: $[X^{n+}M_{12-n}B_x^{5+}O_{40}]^{4-}$; M = Mo, W.

Combinațiile din această clasă aparțin seriei 1 : 12 cu structură Keggin în care unul sau mai mulți atomi de Mo sau W au fost înlocuiți cu atomi de alte metale, de exemplu:

$H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ $H_5[PNb_2Mo_{10}O_{40}] \cdot 13H_2O$

$H_4[PW_{11}VO_{40}]$ $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ $H_5[PNb_2W_{10}O_{40}] \cdot 9H_2O$

Întrebuințările heteropolicombinațiilor

Heteropolicombinațiile își găsesc tot mai multe aplicații în chimia analitică în calitate de agenți de precipitare, fiind reactivi foarte sensibili, în domeniul alcaloizilor, coloranților bazici, aminelor, medicamentelor fenotiazinice, vitaminelor, carotinoidelor, la separarea cationilor de K^+, Cs^+, Tl^+, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Sb^{3+}, precum și în analiza spectrofotometrică a Si, P, Ge, As, W, Mo, V, Nb, Ta. Sărurile greu solubile ale unor heteropolianioni cum sînt: $Tl_2H[PMo_{12}O_{40}]$; $Tl_2H[PW_{12}O_{40}]$; $(NH_4)_4[SiW_{12}O_{40}]$ s-au dovedit a fi schimbători de ioni anorganici cu proprietăți remarcabile, fiind foarte selectivi și eficienți atît în practica de laborator, cît și la scară industrială la separarea elementelor alcaline, la separarea și concentrarea elementelor radioactive din produșii de fisiune, etc. Heteropolielectroliții micști care au în componență V, Mo sau W prezintă potențiale redox ridicate, o bună stabilitate și reversibilitate, ceea ce determină utilizarea lor ca schimbători de electroni și indicatori redox reversibili. Stabilitatea neobișnuit de mare a unor heteropolicombinații dă posibilitatea utilizării lor în chimia extractivă la obținerea și concentrarea W, Mo, V. Această proprietate a făcut posibilă utilizarea lor și în calitate de catalizatori (cataliză omogenă) în reacții de dehidrogenare, aminare, carboxilare, clorurare, deshidratare, condensare, polimerizare, precum și la formarea unor soluții apoase cu densitate mare și vîscozitate redusă.

11.19. COMBINAȚII CLUSTER

Spre deosebire de ionii complecși, *în ionii de tip cluster, atomul central este înlocuit cu un fel de cușcă formată din atomi metalici, un poliedru înconjurat de liganzi cum sînt halogenii, monoxidul de carbon, oxigenul și alții.* Denumirea lor derivă din limba engleză, cluster însemnînd îngrămădire sau ciorchine.

Cele mai importante clase de clusteri cuprind *unele di- și trihalogenuri metalice, metalcarbonilii polinucleari, unii compuși metalorganici oligomeri, anumiți oxizi,* etc.

Dihalogenurile și unele acidosăruri ale Mo(II), W(II), Re(II), Nb(II), Ta(II), Pd(II), Pt(II) sub formă de hexameri, în cazul Re(II) de trimeri și tetrameri, precum și trihalogenurile de Mo(III), W(III), Tc(III), Re(III) sub formă de dimeri sau trimeri, mai ales acidosărurile corespunzătoare, în realitate sînt combinații de tip cluster (tabela 11—14).

Tabela 11–14

Tipuri de clusteri derivînd de la halogenuri metalice

Metalul	*Clase de compuși*	*Principalii reprezentanți*
1. *Derivați ai dihalogenurilor*		
Mo(II)	Hexameri și derivați	$[Mo_6X_8]X_4$; $X = Cl, Br, I$; $[Mo_6Cl_8](NO_3)_4$; $M^I_2[Mo_6Cl_8Cl_6] \cdot 6H_2O$; $M^I_2[Mo_6Cl_8(OH)_6]$; $M^I_2[Mo_6Cl_8I_6]$; $M^I = Na, K, Rb, Cs$; $H_2[Mo_6Cl_8Cl_6] \cdot 8H_2O$ $[Mo_6Cl_8(H_2O)_2Cl_4] \cdot 6H_2O$; $[Mo_6Cl_8(H_2O)_2Br_4] \cdot 4H_2O$ $[Mo_6Cl_8(H_2O)_2I_4] \cdot 10H_2O$; $[Mo_6Cl_8(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 12H_2O$; $[Mo_6Cl_8(H_2O)_2(NO_2)_4]$
W(II)	Hexameri și derivați	$[W_6X_8]X_4$; $X = Cl, Br, I$; $[W_6Cl_8](SO_4)_2$; $M^I_2[W_6Cl_8Cl_6] \cdot nH_2O$; $M^I = Na, K$; $H_2[W_6X_8X_6] \cdot nH_2O$
Nb(II)	Hexameri nestoechiometrici	$[Nb_6Cl_{12}]Cl_2 \cdot 7H_2O$; $[Nb_6Cl_{12}]Br_2 \cdot 7H_2O$; $[Nb_6Cl_{12}](OH)_2 \cdot 8H_2O$; $[Nb_6Br_{12}]^{2+}$
Ta(II)	Hexameri nestoechiometrici	$[Ta_6Cl_{12}]Cl_2 \cdot 7H_2O$; $[Ta_6Cl_{12}]Br_2 \cdot 7H_2O$; $[Ta_6Cl_{12}](OH)_2 \cdot 8H_2O$; $[Ta_6Br_{12}]^{2+}$
Pd(II) și Pt(II)	Hexameri	Pd_6Cl_{12}, Pt_6Cl_{12}
2. *Derivați ai trihalogenurilor*		
Mo(III)	Dimeri trimeri	$M^I_3[Mo_2Cl_9]$; $M^I = Na, K, Rb, Cs$ $[Mo_3Cl_8]Cl$
W(III)	Dimeri	$M^I_3[W_2Cl_9]$; $H_3[W_2Cl_9]$
Tc(III)	Trimeri	$[Tc_3Cl_8]Cl$
Re(III)	Derivați ai trimerilor	$M^I[Re_3X_{10}]$; $H[Re_3X_{10}]$; $X = Cl, Br$; $M^I_2[Re_3X_{11}]$; $M^I_3[Re_3X_{12}]$; $M^I = K, Rb, Cs$

Structura hexamerilor de tipul M_6X_{12}; $M = Mo, W$; $X = Cl, Br, I$, constă dintr-un tip de cușcă cubică combinată cu una octaedrică metalică înscrisă în ea (fig. 11–95), corespunzînd ionului $[M_6X_8]^{4+}$ în care cei șase atomi de metal sînt așezați octaedric ocupînd poziții ușor deplasate în exteriorul centrului fețelor unui cub, iar cei opt atomi de halogen ocupă colțurile cubului.

Clusterii de Mo(II) şi W(II) de tip $[M_6X_8]X_4$ se sintetizează pe mai multe căi:

— tratarea pulberilor de Mo sau W metalic cu brom sau iod la cald:

$$6M + 6X_2 = [M_6X_8]X_4;\ M = Mo,\ W;\ X = Br,\ I \qquad (11-105)$$

— disproporţionarea la cald a unor derivaţi halogenaţi:

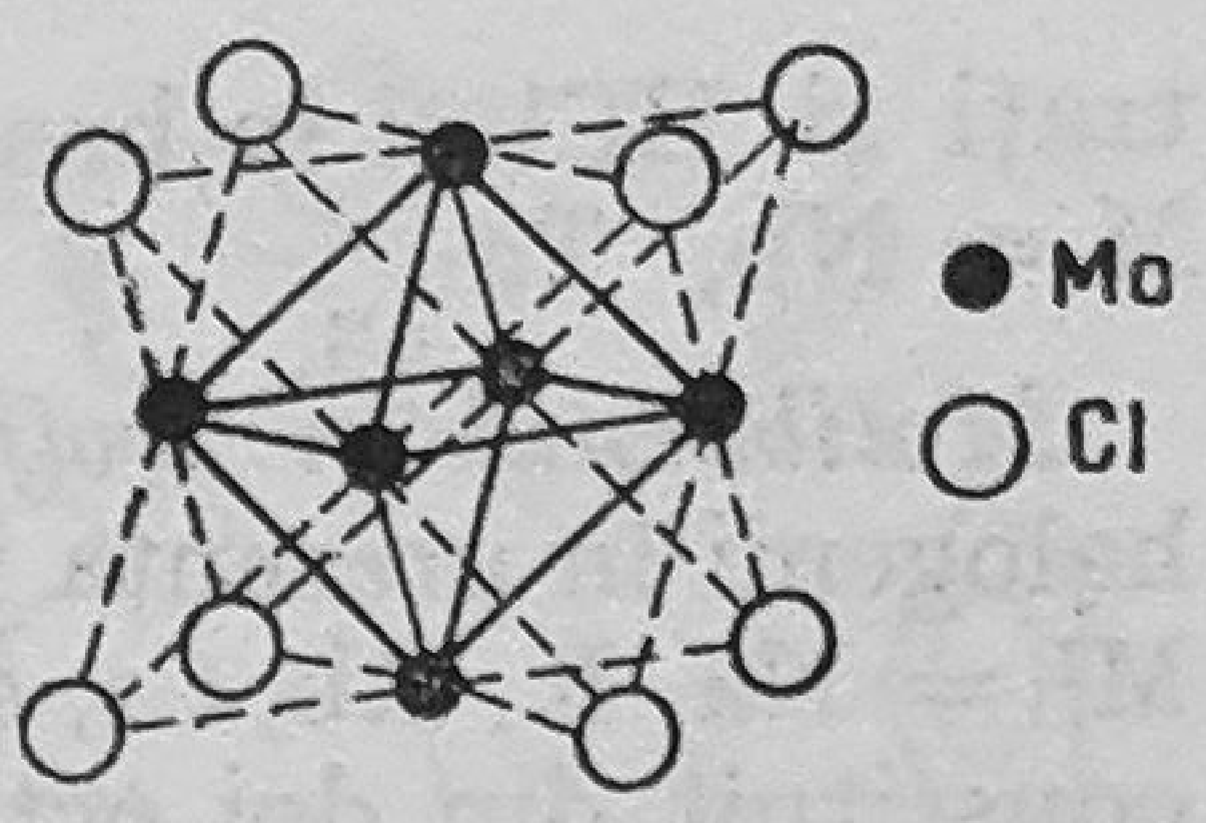


Fig. 11.95 Structura ionului $[Mo_6Cl_8]^{4-}$.

$$12MoBr_3 \overset{600^\circ-700^\circ C}{\rightleftarrows} [Mo_6Br_8]Br_4 + 6MoBr_4 \qquad (11-106)$$

$$18WCl_4 \overset{475^\circ C}{\rightleftarrows} [W_6Cl_8]Cl_4 + 12WCl_5 \qquad (11-107)$$

— reducerea $MoCl_5$ sau WCl_6 cu HI la cald:

$$6MoCl_5 + 30HI = [Mo_6I_8]I_4 + 9I_2 + 30HCl \qquad (11-108)$$

$$6WCl_6 + 36HI = [W_6I_8]I_4 + 12I_2 + 36HCl \qquad (11-109)$$

Clusterii de Mo(II) sînt substanţe cristaline colorate în galben-portocaliu sau brun iar cei de W(II) coloraţi de la cenuşiu, albastru-negru, pînă la brun-verde, au caracter reducător, se dizolvă greu în apă la rece şi în acizi, fiind uşor solubili în hidroxizi alcalini:

$$[Mo_6Cl_8]Cl_4 + 4KOH = [Mo_6Cl_8](OH)_4 + 4KCl \qquad (11-110)$$

La cald reacţionează cu apa degajînd hidrogen:

$$[W_6Cl_8]Cl_4 + 12H_2O = 6WO_2 + 12HCl + 6H_2 \qquad (11-111)$$

În aer se oxidează cu formare de MO_3 şi degajare de halogen, iar în atmosferă de hidrogen molecular la 500 °C se reduc la metal. La încălzire se descompun prin disproporţionare cu separare de metal, de exemplu:

$$5[W_6Cl_8]Cl_4 \overset{627^\circ C}{\rightleftarrows} 12WCl_5 + 18W \qquad (11-112)$$

Prin tratarea acestor clusteri cu halogenuri alcaline se obţin săruri de tipul: $M^I_2[Mo_6Cl_8Cl_6]\cdot 6H_2O$; $M^I_2[W_6Cl_8Cl_6]\cdot nH_2O$; $M^I_2[Mo_6Cl_8(OH)_6]$; $M^I_2[Mo_6Cl_8I_6]$; $M^I = Na,\ K,\ NH_4$.

Se cunosc acizii: $H_2[Mo_6Cl_8Cl_6]\cdot 8H_2O$; $H_2[W_6X_8X_6]\cdot nH_2O$; $X = Cl,\ Br$, substanţe cristaline colorate în galben, ce hidrolizează în contact cu apa.

Niobiul şi tantalul de asemenea formează clusteri de tipul: $[M_6Cl_{12}]Cl_2\cdot 7H_2O$ (fig. 11—96) prin reducerea pentahalogenurilor respective cu amalgam de sodiu, de regulă combinaţii nestoechiometrice, fiind parţial reduse la M(II):

— $[Nb_6Cl_{12}]Cl_2\cdot 7H_2O$ se prezintă sub formă de microcristale verzi închise, stabile sub 100 °C, greu solubile în apă rece, solubile în apă caldă, acizi diluaţi şi hidroxizi metalici.

— $[Ta_6Cl_{12}]Cl_2\cdot 7H_2O$, cristale hexagonale verzi puţin solubile în apă rece, solubile în apă caldă, acizi diluaţi şi alcool.

Se cunosc hidroxizi de tipul $[M_6Cl_{12}](OH)_2\cdot 8H_2O$; M = Nb, Ta, solubili în hidroxizi alcalini concen-

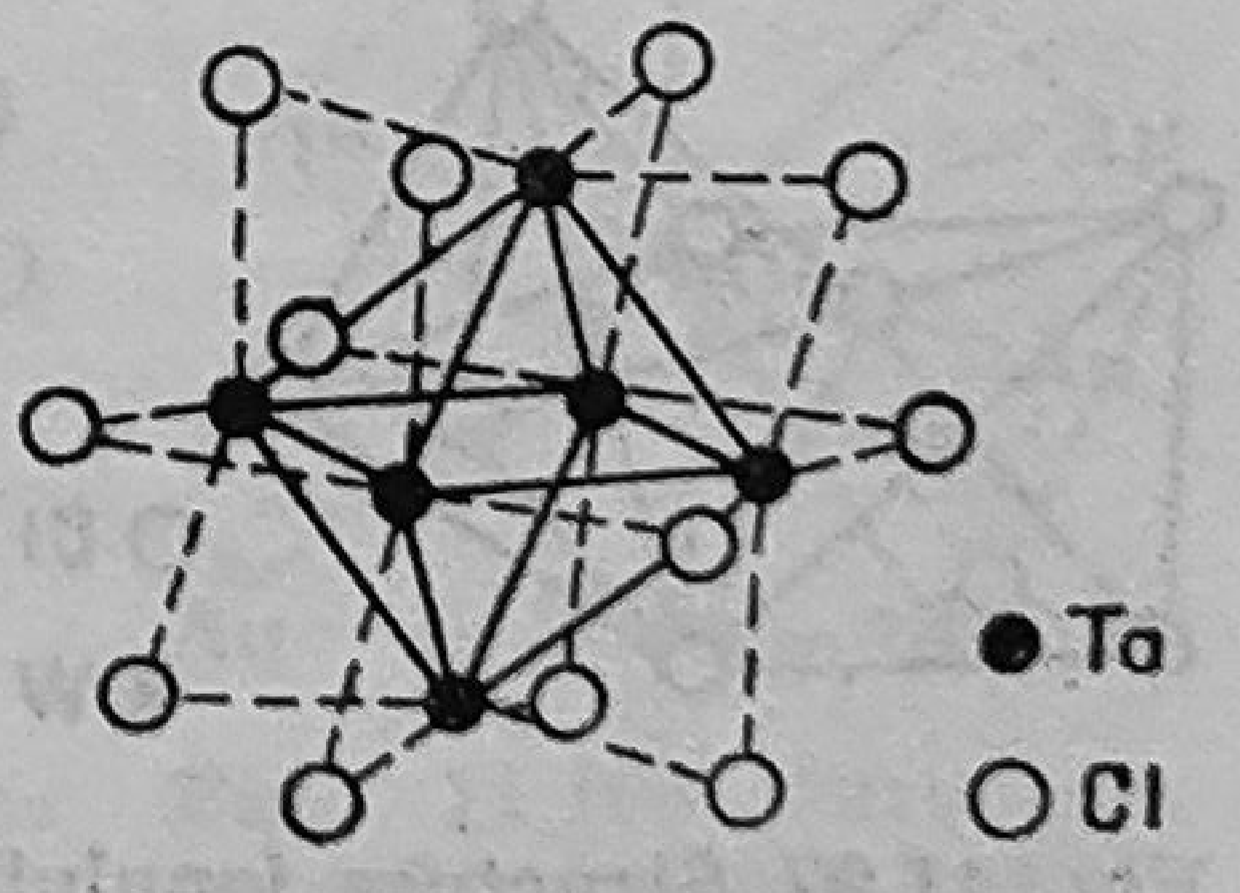


Fig. 11.96 Structura ionului $[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$.

trați și HCl și în bromuri, trecînd în compuși de tipul $[M_6Cl_{12}]Br_2 \cdot 7H_2O$; $M = Nb, Ta$.

Molibdenul și wolframul se evidențiază prin tendința de a forma cu halogenii în prezența ionilor de metale alcaline clusteri de tipul $M_3^I[M_2Cl_9]$; $M^I = Na, K, Rb, Cs$, dintre care cei de tipul $M_3^I[W_2Cl_9]$, au ionul $[W_2Cl_9]^{3-}$ constituit din doi octaedrii WCl_6 uniți printr-o față comună (fig. 11—97), fiind săruri izomorfe de culoare galben-verzuie, solubile în apă și oxidabile la aer. A fost sintetizat și compusul $H_3[W_2Cl_9]$ cu caracter puternic acid, de culoare verde pînă la galben în funcție de concentrație.

Reacționînd cu clorul și bromul în prezența ionilor de metale alcaline, *reniul formează acidosăruri de Re(III), clusteri de tipul:* $M^I[Re_3Cl_{10}]$; $M^I[Re_3Br_{10}]$; $M_2^I[Re_3Cl_{11}]$; $M^I[Re_4Br_{13}]$; $M_3^I[Re_3Cl_{12}]$; $M^I = K, Rb, Cs$, cristale trigonale roșii, cu solubilitate mică în apă. Ionul de $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ are o structură ce conține trei atomi de Re legați între ei în triunghi (fig. 11—98). Încălziți la 550°—600°C sărurile de tipul $M_3^I[Re_3Cl_{12}]$ disproporționează:

$$6M_3^I[Re_3Cl_{12}] \xrightleftharpoons{550° - 600°C} 9M_2^I[ReCl_6] + 2Re_3Cl_9 + 3Re \qquad (11-113)$$

Totodată se cunosc și acizii $H[Re_3Cl_{10}]$; $H[Re_3Br_{10}]$.

Diclorurile de Pd(II) și Pt(II) s-a dovedit că în realitate sînt hexameri Pd_6Cl_{12}, Pt_6Cl_{12}, realizînd compuși de tip cușcă, în care atomii metalici se găsesc octacoordinați (fig. 11—99) și anume, planar de cîte patru atomi de clor și de alți patru atomi de clor mai distanțați, astfel încît se stabilește în jurul metalului o simetrie de prismă rombică.

Metalcarbonilii polinucleari ai elementelor tranziționale *d* din subgrupele VI—VIII cum sînt: $Mn_2(CO)_{10}$, $Tc(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$, $Co_2(CO)_{10}$, $Rh_2(CO)_{10}$, $Os_3(CO)_{12}$, $Co_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$ și alții, de asemenea pot fi considerați combinații cluster, avînd atomii metalici așezați în linie sau la colțurile unui poliedru, fiind coordinați de molecule de monoxid de carbon, în calitate de liganzi, așa cum s-a arătat mai înainte (v. 11—18).

Numeroși compuși metalorganici oligomeri, pot fi considerați compuși de tip cluster, cum sînt:

— tetrametil-platina $[Pt(CH_3)_4]_4$ și analog clorura de trimetil-platină $[PtCl(CH_3)_3]_4$, tetrameri cu structură de tip cușcă (fig. 6—22);

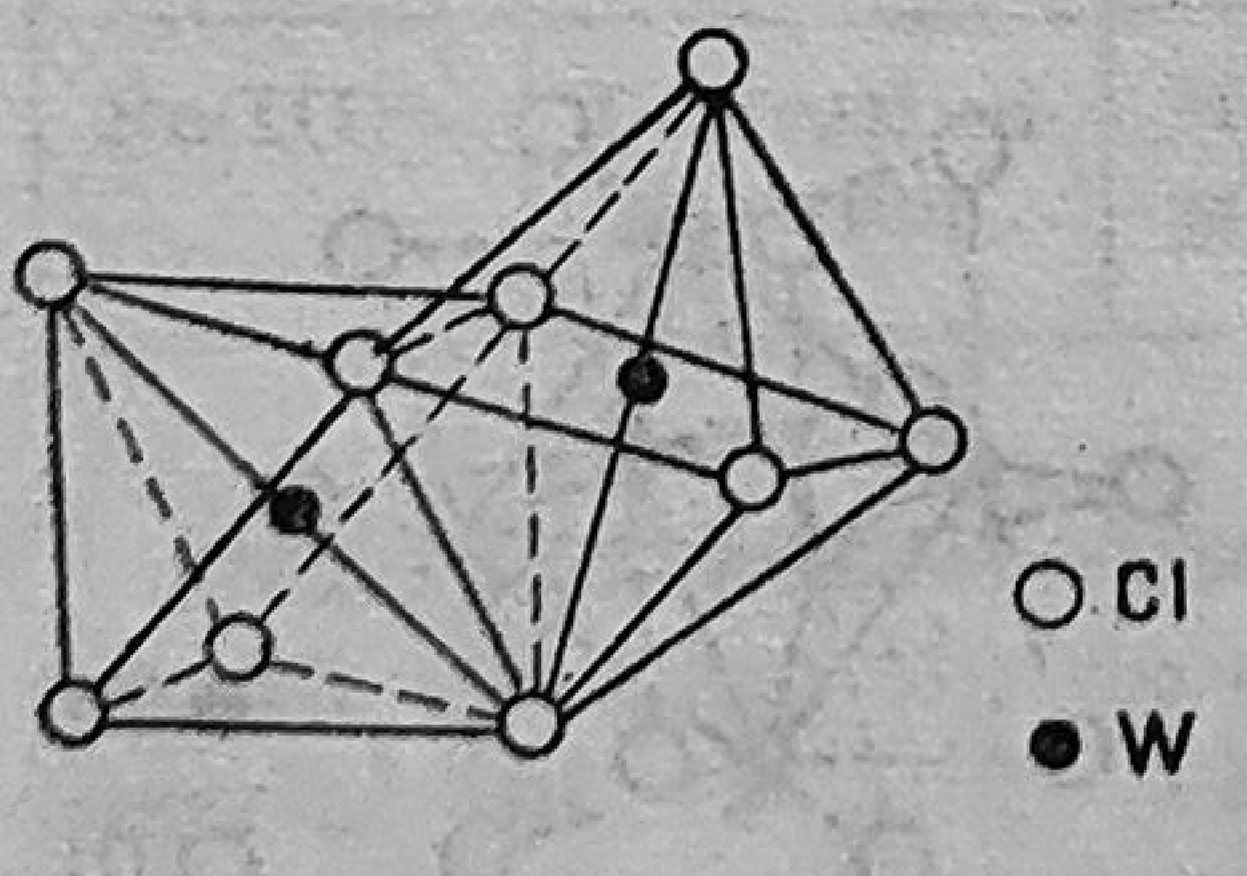


Fig. 11.97 Structura ionului $[W_2X_9]^{3-}$.

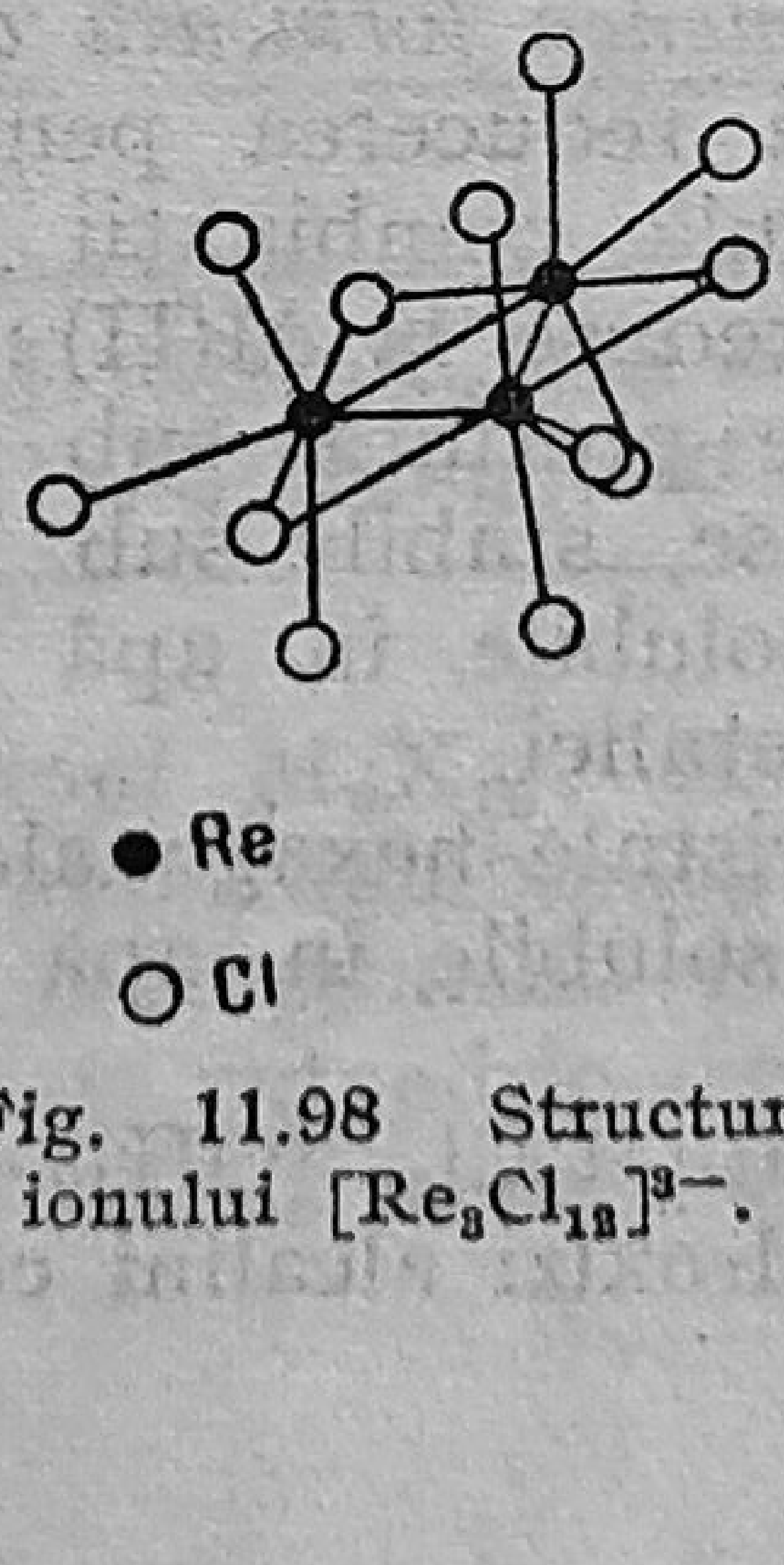


Fig. 11.98 Structura ionului $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$.

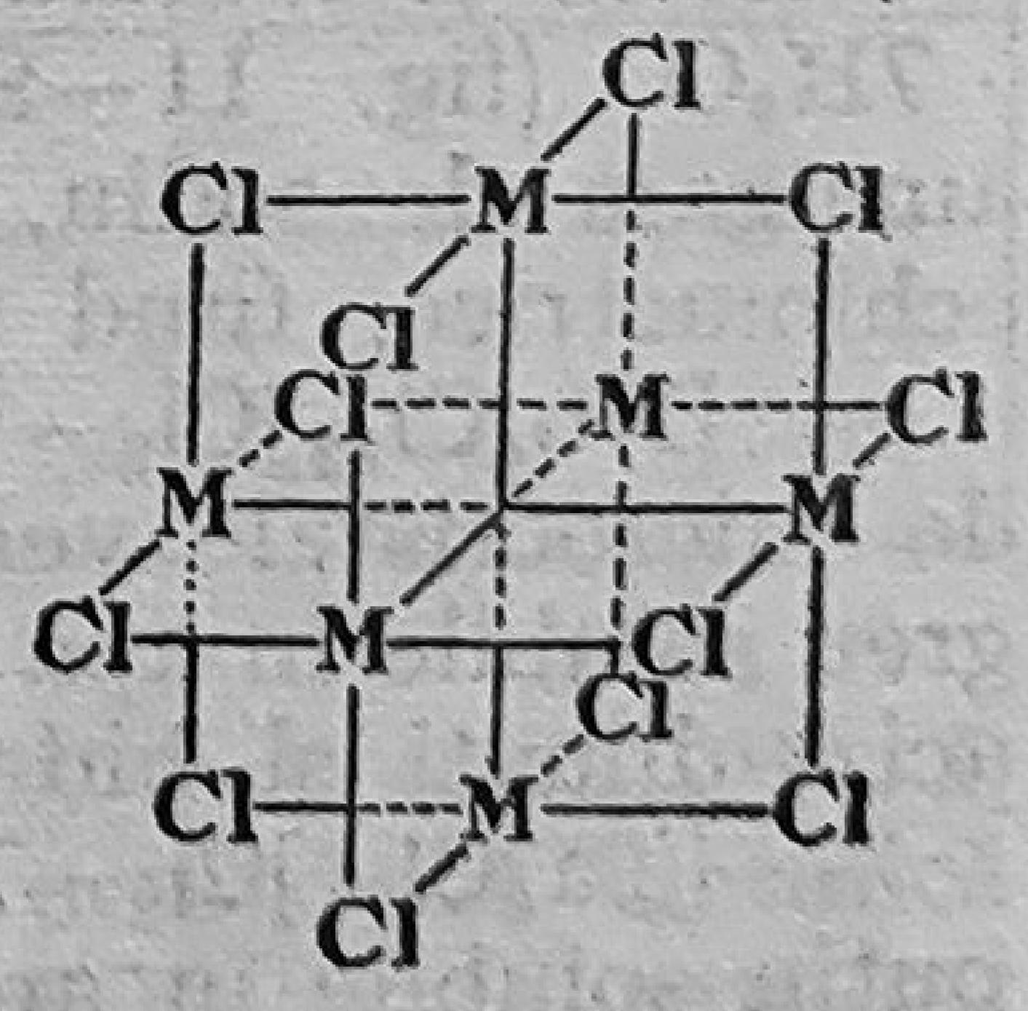


Fig. 11.99 Structura hexamerilor de tipul M_6Cl_{12}; $M = Pd, Pt$.

— tetramerul carbonil-ciclopentadienil-fierul $(C_5H_5FeCO)_4$ cu structură de tip cuşcă în formă de tetraedru tetrapiramidal (fig. 11—100);

— sulfura de ciclopentadienil-fier, tetrameră $(C_5H_5FeS)_4$ în a cărui structură de tip cuşcă se evidenţiază un dodecaedru trigonal (fig. 11—101);

— tetramerii dialchil-hidroxo-aur (III) cum este dimetil-hidroxo-aurul $[(CH_3)_2Au(OH)]_4$ conţin aurul aşezat după o simetrie plan-pătrată iar cei patru OH se găsesc dispuşi alternativ deasupra şi dedesubtul acestui plan (fig. 11—102), formînd inele octaatomice. Radicalii metil se găsesc fixaţi doi cîte doi de atomii de aur. O structură asemănătoare prezintă şi tetramerul fluorurii de dimetil-aur $[(CH_3)_2AuF]_4$.

Unii oxizi, cum este oxidul de staniu hidratat $6SnO\cdot 2H_2O$ cu structură în formă de cuşcă octaedrică (fig. 11—103), precum şi tetramerul tricarbonilului oxidului de osmiu (II): $Os_4O_4(CO)_{12}$ de tip cuşcă cubică, avînd osmiul coordinat octaedric (fig. 11—104) se încadrează în clasa clusterilor.

Deosebit de interesante sînt combinaţiile de tip cuşcă ce le poate forma Au(o)-Au(I) ca de exemplu în: tris-tiocianatul de heptakis-(trifenil-fosfin)-hendecaaur (o-I): $Au_{11}[P(C_6H_5)_3]_7(SCN)_3$, în care structura spaţială, respectiv aranjamentul celor 11 atomi de aur corespunde unui icosaedru (fig. 11—105).

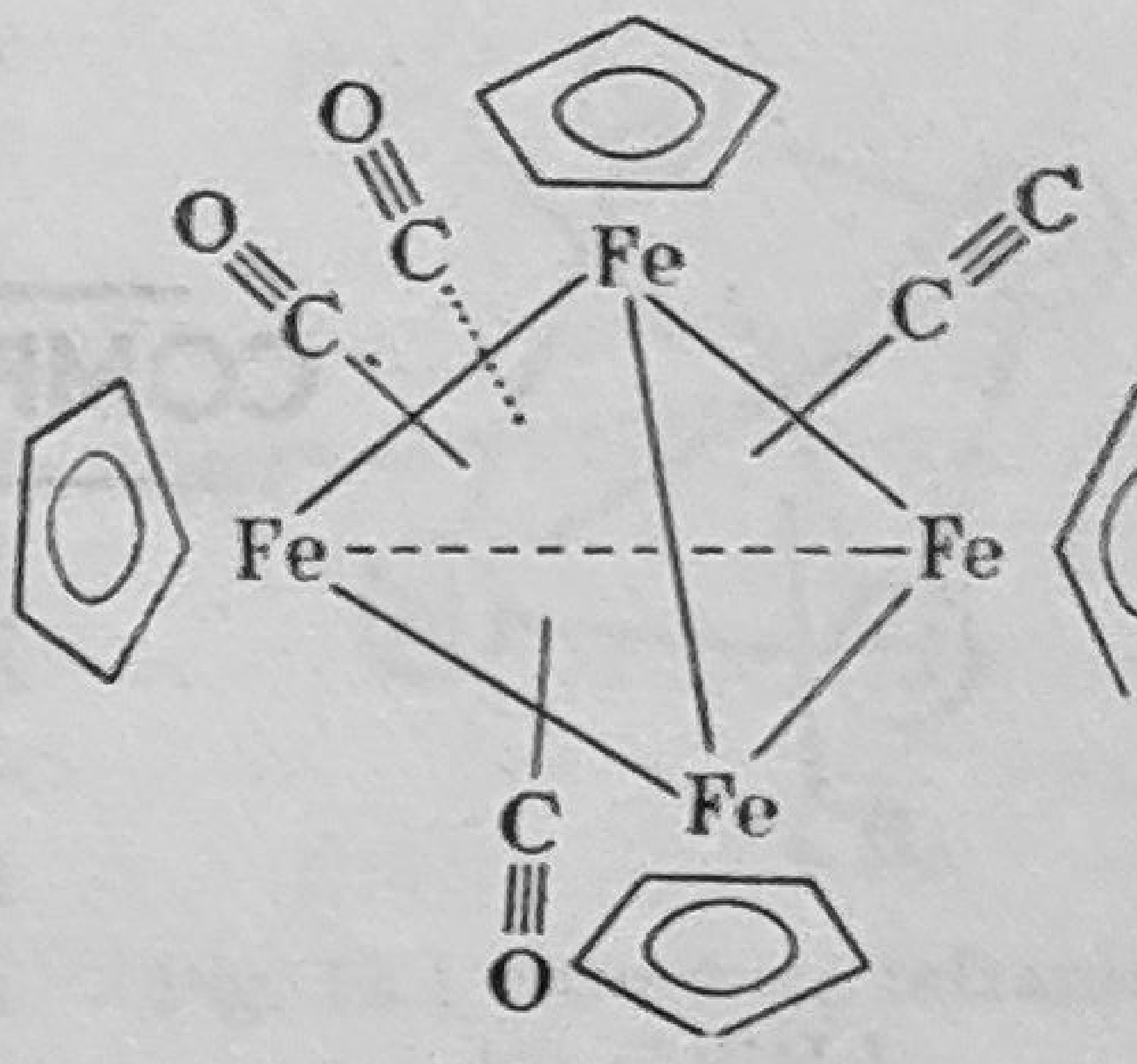


Fig. 11.100 Structura tetramerului carbonil-ciclopentadienil fier: $(C_5H_5FeCO)_4$.

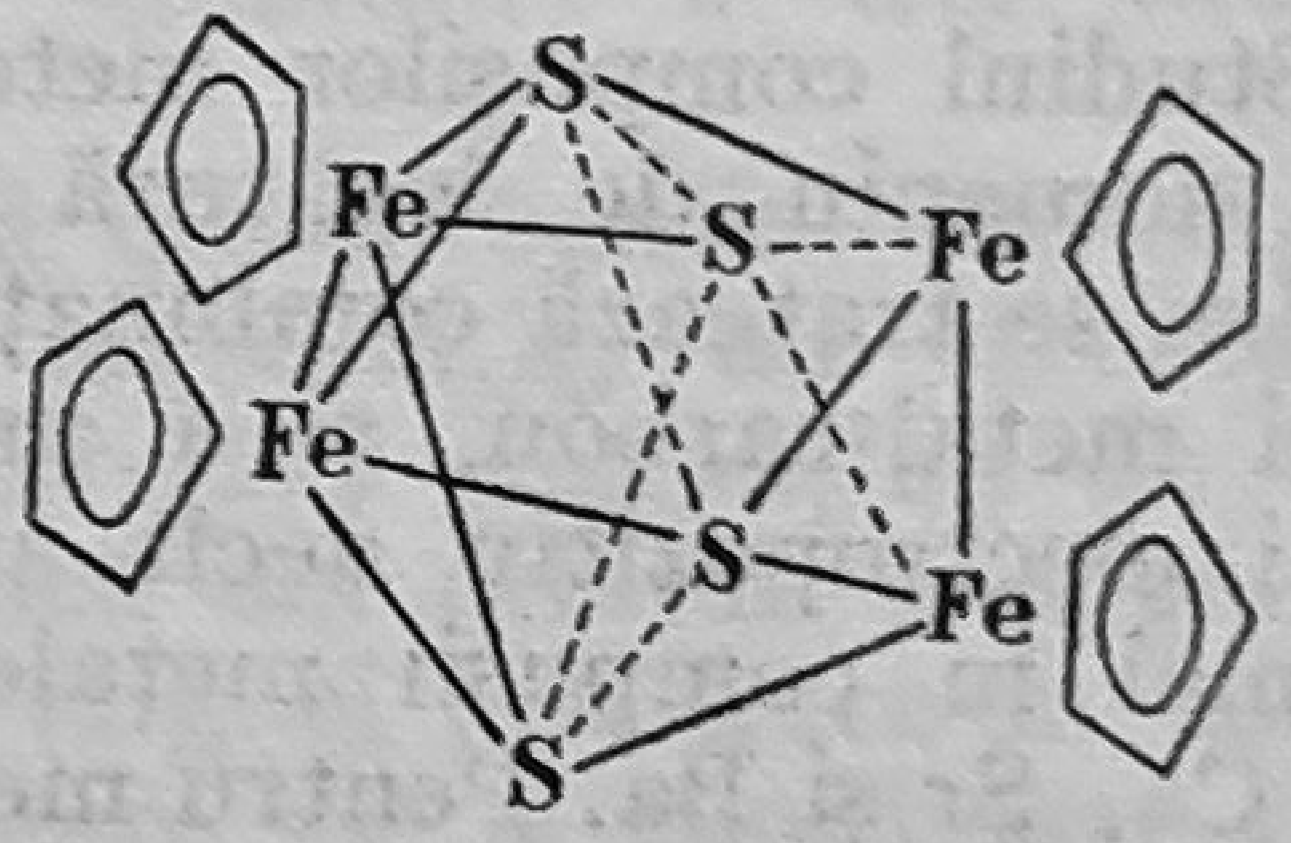


Fig. 11.101 Structura tetramerului sulfura de ciclopentadienil fier: $(C_5H_5FeS)_4$.

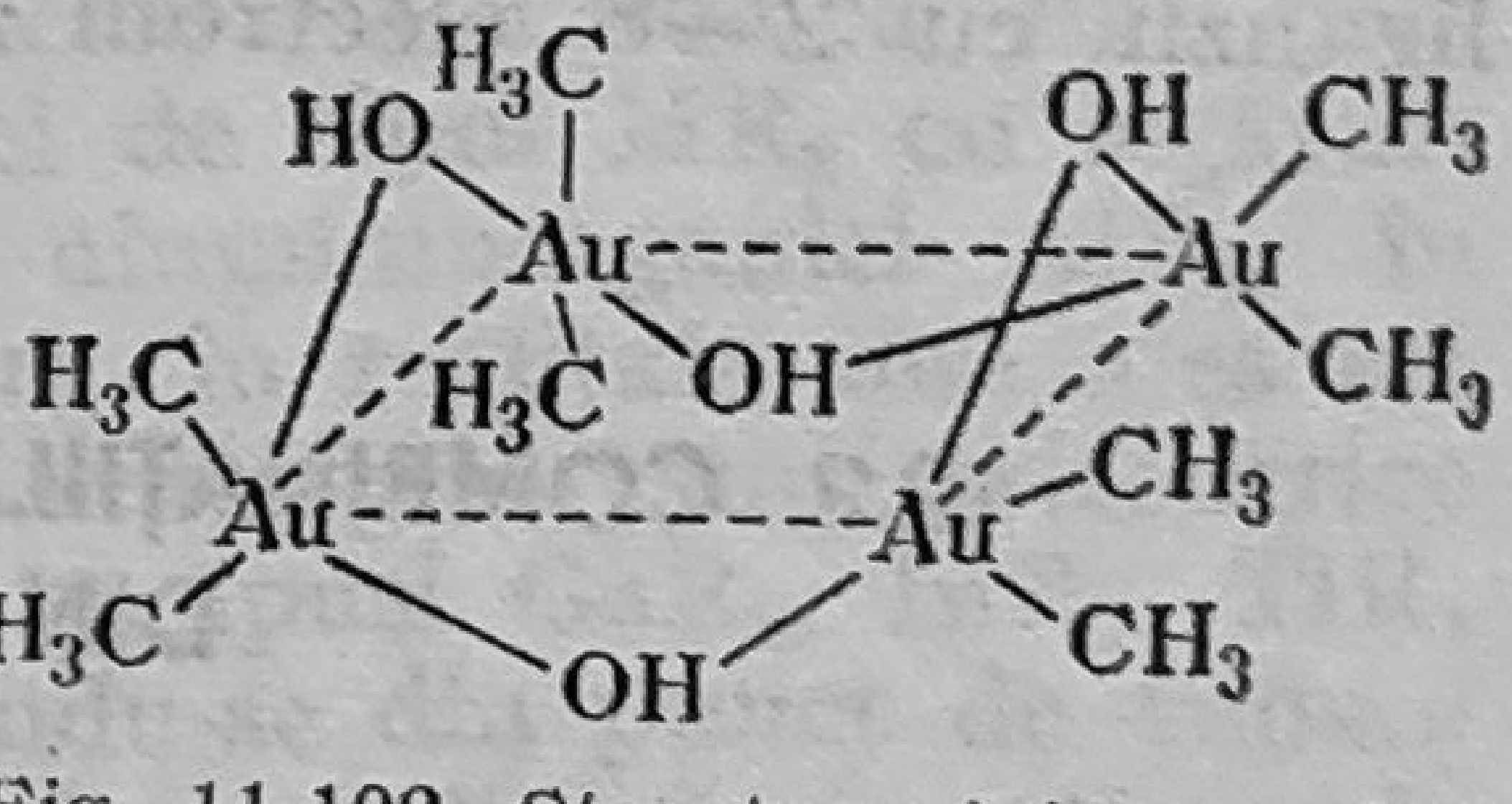


Fig. 11.102 Structura tetramerului dimetilhidroxoaurul: $[(CH_3)_2Au(OH)]_4$.

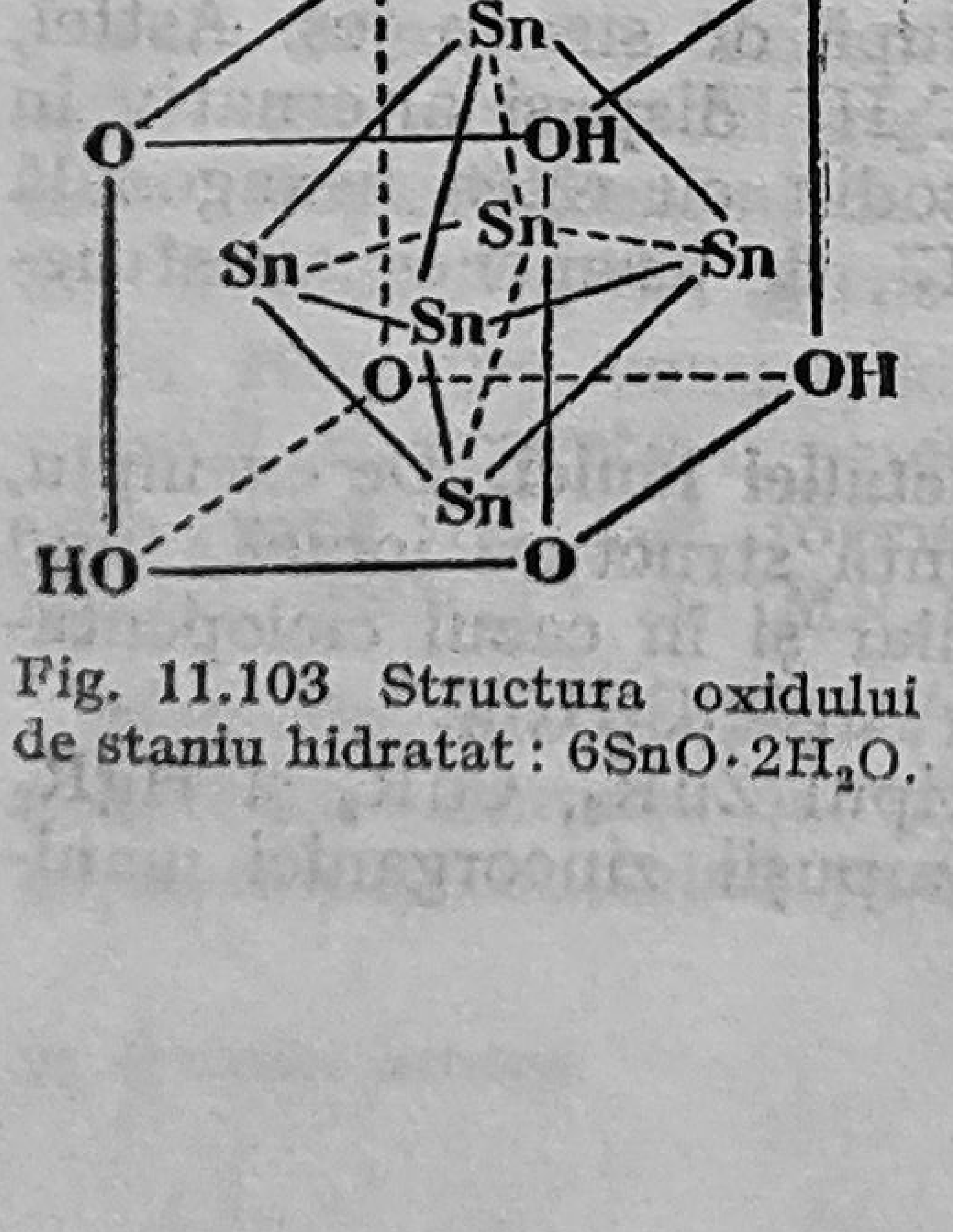


Fig. 11.103 Structura oxidului de staniu hidratat: $6SnO\cdot 2H_2O$.

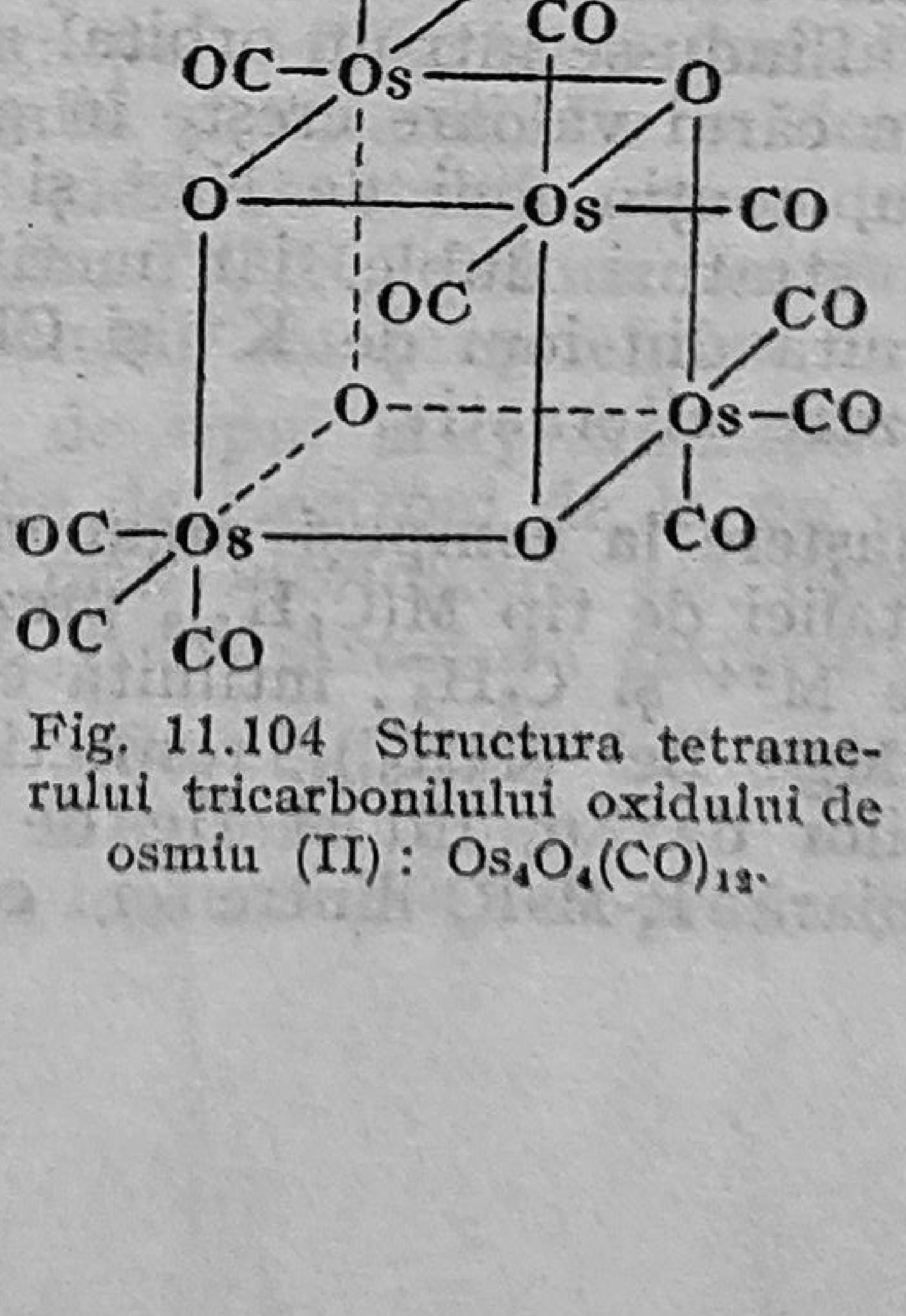


Fig. 11.104 Structura tetramerului tricarbonilului oxidului de osmiu (II): $Os_4O_4(CO)_{12}$.

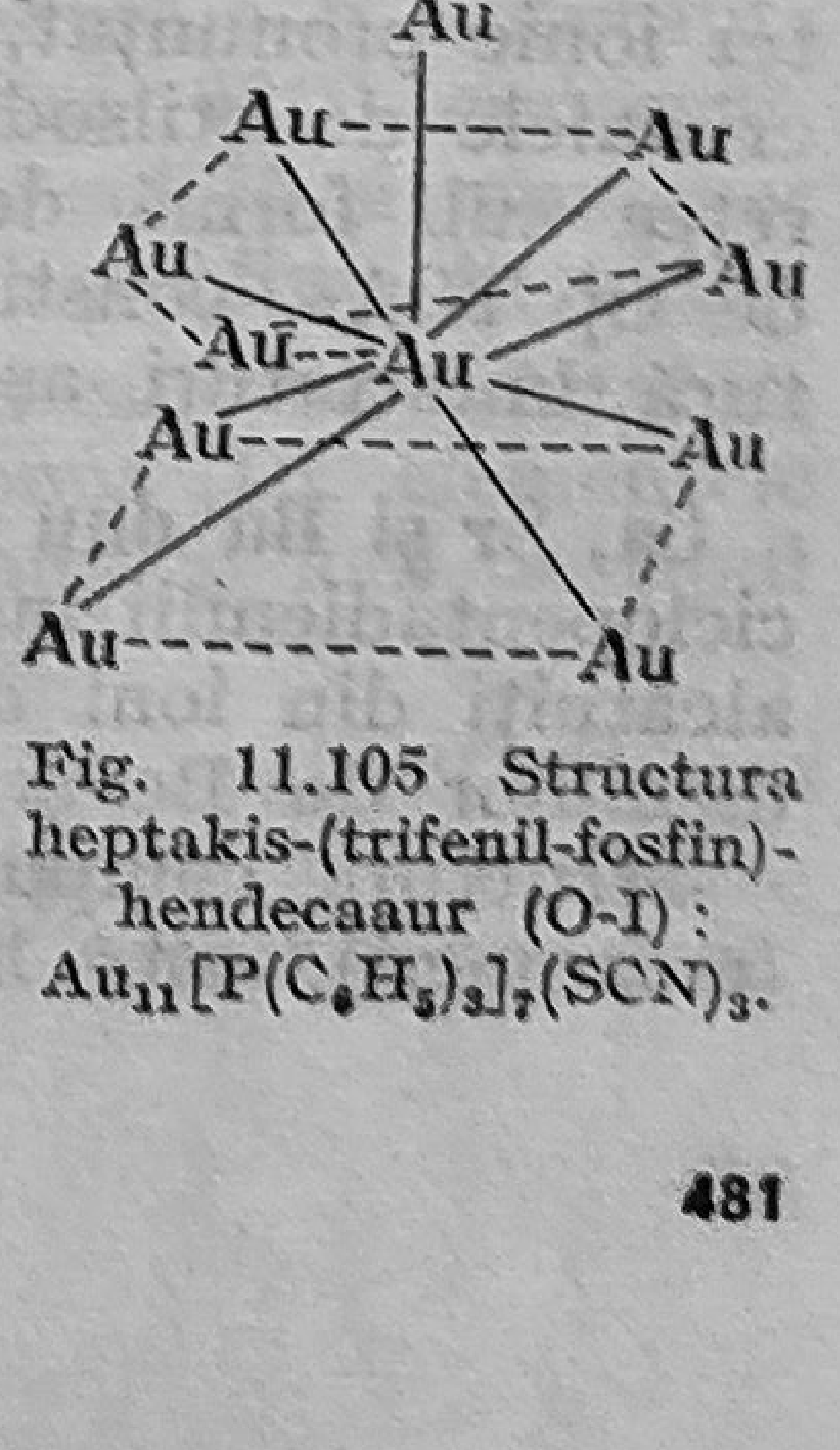


Fig. 11.105 Structura heptakis-(trifenil-fosfin)-hendecaaur (O-I): $Au_{11}[P(C_6H_5)_3]_7(SCN)_3$.

12

COMPUŞI METALORGANICI

12.1. GENERALITĂŢI

Studiul compuşilor metalorganici constituie o ramură nouă a chimiei, un domeniu de legătură între chimia organică şi anorganică. În acest cadru se tratează combinaţiile chimice caracterizate prin existenţa de legături metal-carbon, şi a unei grupări organice fixată de un atom central mai electropozitiv decît atomul de carbon. Legăturile ionice se întîlnesc numai în compuşii metalelor alcaline cu excepţia litiului şi în compuşii de Ca, Sr şi Ba. Pentru metalele tipice tranziţionale din grupele III*A*—V*A*, se remarcă legăturile covalente σ, legături bicentrice bielectronice. În opoziţie cu acestea, Be şi Al au tendinţa de a realiza legături policentrice cu deficit de electroni. Metalelor tranziţionale le sînt specifice două tipuri de legături: π-retrodative şi π-dative. În cel din urmă caz, liganzii cu 2—8 electroni π îi cedează oribtalilor *d* vacanţi ai metalului.

12.2. COMBINAŢIILE METALORGANICE ALE METALELOR DIN GRUPELE PRINCIPALE

12.2.1. DESCRIERE

Metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase, cu excepţia Li şi Be, formează compuşi metalorganici cu structură ionică de tipul M^+R^- şi $M^{2+}R_2^-$. Electronul distinctiv aflîndu-se într-un orbital *ns*, legăturile M-C au caracter ionic pronunţat, a cărui valoare creşte în grupă de sus în jos. Astfel, cristalele de etilsodiu, conţin ioni de Na^+ şi $C_2H_5^-$ dispuşi alternativ în reţea sub formă de straturi duble, iar metilsodiu cu reţea hexagonală de tip NiAs, constituită din ioni de K^+ şi CH_3^-, de asemenea au structură în straturi aşezate alternativ.

Ca, Sr şi Ba dau naştere la compuşi organometalici ionici. De exemplu, ciclopentadienilii metalici de tip $M(C_5H_5)_2$ prezintă structură ionică, fiind alcătuiţi din ioni de M^{2+} şi $C_5H_5^-$, întîlnită chiar şi în cazul ciclopentadienililor de Be şi Mg: $Be^{2+}(C_5H_5^-)_2$, respectiv $Mg^{2+}(C_5H_5^-)_2$.

Structura compuşilor de Zn, Cd şi Hg de tipul ZnR_2, CdR_2 şi HgR_2 (monomeri), este liniară R-M-R dintre ei, compuşii zincorganici manifestînd tendinţă de polimerizare. Spre deosebire de celelalte elemente din grupele I*A* şi II*A*, Li, Be şi Mg formează legături M-C cu caracter covalent şi proprietate accentuată de polimerizare: $(LiR)_4$, $(BeR_2)_n$ şi $(MgR_2)_n$. Legăturile lor fiind puternic polare, în prezenţa solvenţilor donori cum sînt eterii, aminele, etc. ionii metalici respectivi dispunînd de orbitali vacanţi, se solvatează puternic. De aceea, în funcţie de natura grupării organice şi de tipul solventului, derivaţii litiuorganici tind să formeze tetrameri $(LiR)_4$ sau hexameri $(LiR)_6$, iar uneori trimeri sau dimeri. În tetramerul $(CH_3Li)_4$ atomii de Li se găsesc dispuşi după un tetraedru, iar grupările $-CH_3$ se află deasupra centrului feţelor acestuia participînd prin legături policentrice la unirea simultană a trei atomi de litiu (fig. 12—1).

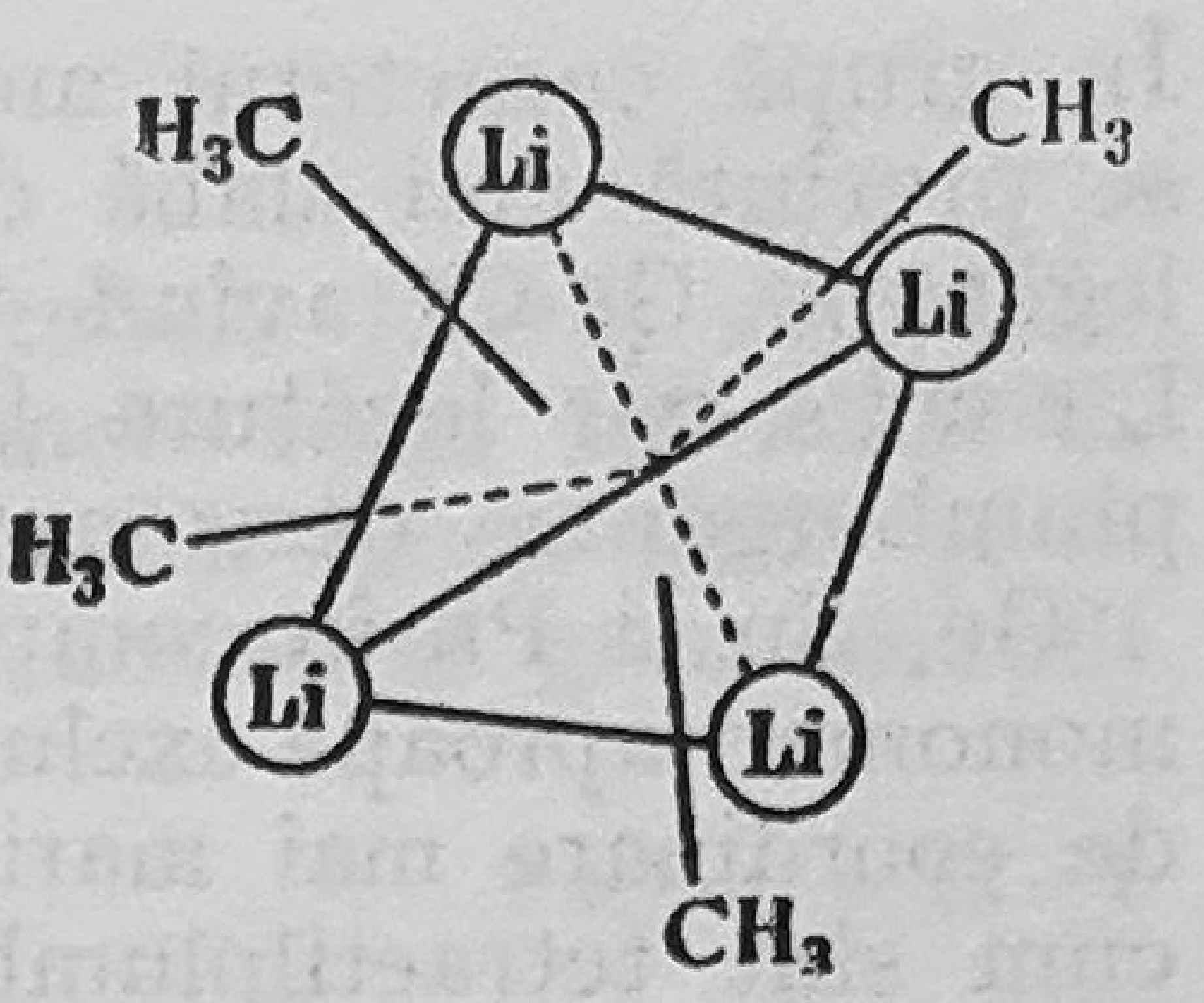


Fig. 12.1 Structura tetramerului $(LiCH_3)_4$.

Compuşii de Be şi Mg, printre care se numără dimetilberiliul $Be(CH_3)_2$, dimetilmagneziul $Mg(CH_3)_2$ şi dietilmagneziul $Mg(C_2H_5)_2$, au structură de monomeri sau dimeri. Deoarece în urma formării compuşilor de tip MR_2 prin hibridizare *sp*, atomii metalici posedă încă doi orbitali *p* capabili să accepte electroni de la o moleculă donoare (D), ei pot trece în compuşi de adiţie de tipul MR_2D, MR_3^- cu hibridizare sp^2 şi coordinare trigonală sau $MR_2 \cdot 2D$, MR_4^{2-} prin hibridizare sp^3 şi coordinare tetraedrică cum este cazul în $Li[BePh_3]$, $Li[MgPh_3]$, $Li[ZnPh_3]$, $Li_2[Be(CH_3)_4]$, $Li_2[Mg(CH_3)_4]$, $Li_2[Zn(CH_3)_4]$, $Li_2[CdR_4]$, etc.

Metalele din grupa aluminiului, avînd structură electronică s^2p^1 prin hibridizare sp^2 formează compuşi metalorganici de tipul MR_3 cu legături covalente M-C orientate coplanar. Derivaţii aluminiuorganici AlR_3, în ciuda faptului că se formulează ca monomeri, în realitate mai ales cei ai alchililor inferiori s-au dovedit a fi dimeri uniţi prin punţi tricentrice deficiente în electroni (fig. 6—19). Tipurile de compuşi GaR_3, InR_3, TlR_3 se comportă analog celor de aluminiu, deosebindu-se din punct de vedere al reactivităţii şi stabilităţii. De exemplu, în soluţie şi în stare de vapori compuşii GaR_3 sînt monomeri cu excepţia trivinilgaliului, dimer $[Ga(CH{=}CH_2)_3]_2$. Trimetilindiu $In(CH_3)_3$ monomer în stare de vapori şi în soluţie, cu structură plană, în stare solidă prezintă o structură neobişnuită de tetramer $In_4(CH_3)_{12}$ cu legături electronice deficitare, fiecare atom de Li fiind înconjurat de cinci grupe $-CH_3$ într-o coordinare bipiramidal-trigonală deformată. Trifenilgaliu şi trifenilindiu se dovedesc a fi substanţe solide monomere. Singurul derivat stabil corespunzînd Tl(I) cunoscut, este ciclopentadienilul de taliu TlC_5H_5, polimer în stare solidă şi monomer în stare de vapori, greu solubil, cu proprietatea de a sublima în vid.

În structura compuşilor de tipul MR_3 rămînînd vacant un orbital *p*, capabil să accepte o pereche de electroni de la un donor (D), elementele din grupa Al, pot forma prin hibridizare sp^3, compuşi şi ioni de tipul MR_3D, $[MR_4]^-$ şi $[MR_2D_2]^+$ cu structură tetraedrică.

Metalele din grupa IVA (Ge, Sn, Pb) cu structură valenţială s^2p^2 generează compuşi de tip MR_4 prin hibridizări de tip sp^3 şi coordinare tetraedrică, conţinînd patru legături M-C cu pronunţat caracter covalent.

În grupă caracterul metalic crescînd cu numărul atomic, legătura Ge-C se prezintă mai slabă decît legătura Si-C, legătura Sn-C mai slabă decît legătura Ge-C, avînd totodată şi tendinţa de a forma aducţi cu baze Lewis, iar legătura Pb-C mai slabă decît cele anterioare, combinaţiile plumborganice descompunîndu-se uşor la încălzire între 100–200 °C.

Ge, Sn şi Pb în compuşii metalorganici de tip MR_4 apar sub formă de monomeri aproape exclusiv tetracoordinaţi, staniul putînd atinge şi numere de coordinare mai mari, uneori prin polimerizare. Tetraalchilii de plumb cum sînt tetraetilplumbul $Pb(C_2H_5)_4$ structural corespund unei aranjări tetraedrice a grupelor organice în jurul metalului.

Combinaţiile metalorganice ale elementelor metalice din grupa V*A*, Sb şi Bi de tipul MR_3 şi MR_5 au caracter predominant covalent, polaritatea legăturii M-C crescînd cu numărul atomic. Pentafenilantimoniul $Sb(C_6H_5)_5$ are structură piramidal-pătratică, iar pentametilantimoniul $Sb(CH_3)_5$, structură piramidal-trigonală. Se cunosc săruri de tetraarilbismutoniu $[BiAr_4]^+X^-$ şi hexafenilstiboniu $Li^+[SbPh_6]^-$.

12.2.2. METODE DE PREPARARE

a) Substituirea halogenilor din halogenurile de aril sau alchil, cu metale:

$$C_2H_5I + 2Na = NaC_2H_5 + NaI \tag{12–1}$$

$$2RI + 2Zn = 2RZnI \rightarrow ZnR_2 + ZnI_2 \tag{12–2}$$

b) Prin schimbul metalului cu alt metal:

$$ZnR_2 + Ca = CaR_2 + Zn \tag{12–3}$$

c) Prin schimb alchil-halogen:

$$AlR_3 + GaX_3 = GaR_3 + AlX_3 \tag{12–4}$$

d) Cu ajutorul reactivilor Grignard, de exemplu:

$$2RMgI + BeCl_2 = BeR_2 + MgI_2 + MgCl_2 \tag{12–5}$$

$$4RMgX + SnCl_4 = SnR_4 + 4MgClX \tag{12–6}$$

e) Prin tratarea derivaţilor mercurorganici cu metale în solvenţi inerţi care să nu-i scindeze, cum sînt benzenul şi eterul de petrol:

$$HgR_2 + Be = BeR_2 + Hg \tag{12–7}$$

$$3HgR_2 + 2Ga = 2GaR_3 + 3Hg \tag{12–8}$$

f) Pe cale electrolitică, de exemplu prepararea $Pb(C_2H_5)_4$ prin electroliza $Na[AlF(C_2H_5)_3]$ cu catod de Al şi anod de Pb.

g) Prin sinteză directă din olefine în amestec cu pulbere de aluminiu şi atmosferă de hidrogen molecular după metoda Ziegler:

$$Al + 3RCH = CH_2 + 9/2H_2 \xrightarrow[50-200\ atm.]{110°C} Al(CH_2CH_3)_3 + 3RH \tag{12–9}$$

12.2.3. PROPRIETĂȚI

Combinațiile metalorganice ale metalelor alcaline (tabela 12—1) sînt substanțe solide, nevolatile ce se topesc fără descompunere între 100—200 °C. Spre deosebire de compușii de Li, solubili în solvenți inerți chiar și în hidrocarburi, derivații celorlalte metale alcaline se dovedesc greu solubili în solvenți organici. Avînd reactivitate chimică mare, proprietate ce crește în grupă de sus în jos, reacționează energic cu apa, cu oxigenul, CO_2 și majoritatea substanțelor organice, în aer fiind autoinflamabile:

Tabela 12—1

Compuși metalorganici ai elementelor alcaline

Compusul	*Structură, aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Structură, aspect, culoare, caracteristici*
$LiCH_3$	Solid, alb, nu se topește	$NaCH_3$	Hexagonal, alb
LiC_2H_5	Plăci hexagonale, transparente, *p.t.* = 95 °C	NaC_2H_5	Cristale mici, albe
LiC_6H_5	Cristale mici, incolore	NaC_6H_5	Solid, alb, greu fuzibil

$$MCH_3 + H_2O \rightleftharpoons MOH + CH_4 \qquad (12-10)$$

Hidrogenul molecular pune în libertate hidrocarbura respectivă:

$$KC_6H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + KH \qquad (12-11)$$

iar halogenii și acizii halogenați rup legăturile M-C conform reacției:

$$MR + X_2 \rightarrow MX + RX \qquad (12-12)$$

Derivații de Li și Na se utilizează ca agenți puternici de alchilare și arilare.

Compușii beriliuorganici BeR_2 (tabela 12—2) se comportă ca acizi Lewis foarte puternici, reactivi și sensibili la acțiunea oxigenului și a umidității, sub acțiunea apei reacționînd energic cu formare de $Be(OH)_2$ și hidrocarbură.

Tabela 12—2

Compuși metalorganici ai beriliului și magneziului

Compusul	*Aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Aspect, culoare, caracteristici*
$Be(CH_3)_2$	Acicular, alb, sublimează la 200 °C	$[Mg(CH_3)_2]_n$	Pulbere albă, se descompune la 200 °C
$Be(C_2H_5)_2$	Lichid incolor, fierbe la 12 °C	$Mg(C_2H_5)_2$	Cristale albe, nevolatil, se descompune la 171 °C
		$Mg(C_6H_5)_2$	Pulbere albă

Derivații zincorganici (tabela 12—3) de asemenea foarte sensibili în prezență de oxigen, în contact cu apa scindează o singură grupare organică trecînd în dimeri coordinativi de tipul $(RZnOH)_2$. Combinațiile corespunzătoare cadmiului CdR_2 și mercurului HgR_2, sînt lichide monomere ce nu se autoaprind în aer, cel de mercur foarte toxic, distilă în vid și se descompun la 150 °C fiind mai puțin reactive decît derivații de zinc.

Tabela 12—3

Compuși metalorganici ai Zn, Cd *și* Hg

Compusul	*Aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Aspect, culoare, caracteristici*
$Zn(CH_3)_2$	Lichid incolor, D = 1,39, *p.t.* = −42,2 °C, *p.f.* = 46 °C	$Cd(CH_3)_2$	Ulei, D = 1,98, *p.t.* = −4,5 °C *p.f.* = 105 °C	$Hg(CH_3)_2$	Lichid incolor, toxic, miros neplăcut, D = 3,08, *p.f.* = 96 °C
$Zn(C_2H_5)_2$	Lichid incolor, D = 1,18, *p.f.* = 118 °C	$Cd(C_2H_5)_2$	Ulei, D = 1,65, *p.t.* = −21 °C, *p.f.* = 64 °C	$Hg(C_2H_5)_2$	Lichid incolor, miros alune, toxic D = 2,44, *p.f.* = 159
$Zn(C_6H_5)_2$	Cristale albe, *p.t.* = 107 °C	$Cd(C_4H_9)_2$	Ulei, D = 1,30, *p.t.* = −48 °C, *p.f.* = 103,5 °C	$Hg(C_6H_5)_2$	Ace albe, strălucitoare, D = 2,31, *p.f.* = 204 °C, sublimează la 121 °C

Compușii aluminiuorganici AlR_3 (tabela 12—4) reacționează ușor cu oxigenul, majoritatea autoaprinzîndu-se în aer și în contact cu substanțe avînd în moleculă hidrogen mobil, cum sînt acizii, alcoolii, aminele și

Tabela 12—4

Compuși metalorganici ai metalelor din grupa aluminiului

Compusul	*Aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Aspect, culoare caracteristici*	*Compusul*	*Aspect, culoare, caracteristici*
$[Al(CH_3)_3]_3$	Lichid incolor, *p.t.* = 0 °C, *p.f.* = 130 °C	$Al(C_2H_5)_2$	Lichid, incolor, *p.t.* = −18 °C, *p.f.* = 194 °C	$Al(C_6H_5)_3$	Ace albe, *p.t.* = 196—200 °C
$Ga(CH_3)_3$	Lichid, *p.f.* = 135,8 °C	$Ga(C_2H_5)_3$	Lichid D = 1,05, *p.t.* = −82,3 °C *p.f.* = 142,6 °C	$Ga(C_6H_5)_3$	Solid, *p.t.* = 166 °C
$In(CH_3)_3$	Solid incolor, *p.t.* = −19 °C, *p.f.* = 38,5 °C, sublimează la 55,7 °C	$In(C_2H_5)_3$	Lichid, *p.f.* = 144 °C	$In(C_6H_5)_3$	Solid, *p.t.* = 208 °C
$Tl(CH_3)_3$	Solid incolor, *p.t.* = 38,5 °C	$Tl(C_2H_5)_3$	Lichid galben, fumegă, D = 1,95, *p.t.* = −63 °C, *p.f.* = 192 °C	$Tl(C_6H_5)_3$	Solid, *p.t.* = 169 °C

mai ales apa, care îi descompune hidrolitic cu formare de $Al(OH)_3$ și hidrocarbură:

$$Al(C_2H_5)_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3C_2H_6 \tag{12-13}$$

$$AlR_3 + 3/2O_2 \rightarrow Al(OR)_3 \tag{12-14}$$

$$AlR_3 + ROH \rightarrow R_2Al-OR + RH \tag{12-15}$$

GaR_3 şi InR_3 dau reacţii chimice analoage celor de AlR_3, dar se deosebesc din punct de vedere al reactivităţii. TlR_3 se distanţează substanţial de cei de Ga şi In fiind relativ instabili şi autoinflamabili, mai ales derivaţii cu grupări alchilice, ceilalţi fiind sensibili la acţiunea oxigenului, apei şi compuşilor cu hidrogen mobil. Termic se descompun mai uşor decît cei de Ga şi In.

Compuşii metalorganici de Ge, Sn şi Pb, alchilici de tipul MR_4, sînt lichide incolore, cel de plumb foarte toxic, spre deosebire de cei aromatici, substanţe solide tetragonale. Reacţionează cu halogenii, acizii halogenaţi, sulful, etc., de exemplu:

$$GeR_4 + X_2 \rightarrow R_3GeX + RX \tag{12-16}$$

Proprietăţile combinaţiilor plumborganice se apropie de cele staniuorganice (tabela 12—5 şi 12—6).

Tabela 12—5

Compuşi metalorganici de Sn(II) *şi* Pb(II)

Compusul	*Aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Aspect, culoare, caracteristici*
$[Sn(CH_3)_2]_n$	Galben-deschis	$Sn(C_6H_5)_2$	Pulbere amorfă, galbenă, $p.t. = 225\,^{\circ}C$
$Sn(C_2H_5)_2$	Lichid galben, $D = 1{,}65$, $p.t. = 12\,^{\circ}C$, $p.f. = 150\,^{\circ}C$	$Pb(CH_3)_2$	Roşu

Tabela 12—6

Compuşi organometalici ai Ge(IV), Sn(IV) *şi* Pb(IV)

Compusul	*Aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Aspect, culoare, caracteristici*
$Ge(CH_3)_4$	Lichid incolor, $p.f. = 44\,^{\circ}C$	$Ge(C_2H_5)_4$	Lichid incolor, $D = 1{,}19$, $p.t. = -90^{\circ}$, $p.f. = 163\,^{\circ}C$	$Ge(C_6H_5)_4$	Solid, volatil $p.f. = 233\,^{\circ}C$
$Sn(CH_3)_4$	Lichid, incolor, $p.f. = 78\,^{\circ}C$, $D = 1{,}31$	$Sn(C_2H_5)_4$	Lichid, incolor, $D = 1{,}18$, $p.t. = -112^{\circ}$, $p.f. = 181\,^{\circ}C$	$Sn(C_6H_5)_4$	Solid tetragonal, incolor, $D = 1{,}49$, $p.t. = 226\,^{\circ}C$, $p.f. = >420\,^{\circ}C$
$Pb(CH_3)_4$	Lichid incolor, $D = 1{,}99$, $p.t. = -27{,}5\,^{\circ}C$, $p.f. = 110\,^{\circ}C$	$Pb(C_2H_5)_4$	Lichid incolor, uleios, foarte toxic, $D = 1{,}62$, $p.f. = 82\,^{\circ}C$	$Pb(C_6H_5)_4$	Ace tetragonale, albe, $p.t. = 227\,^{\circ}C$

Tabela 12–7

Compuși metalorganici ai antimoniului și bismutului

Compusul	*Aspect, culoare, caracteristici*	*Compusul*	*Aspect, culoare, caracteristici*
$Sb(CH_3)_3$	Lichid incolor, $D = 1{,}52$, $p.f. = 80{,}6\,°C$	$Bi(CH_3)_3$	Lichid incolor, $D = 2{,}30$, $p.f. = 110\,°C$
$Sb(C_2H_5)_3$	Lichid incolor, $D = 1{,}32$, $p.t. = -29\,°C$, $p.f. = 158{,}5\,°C$	$Bi(C_2H_5)_3$	Lichid, $D = 1{,}82$, $p.f. = 107\,°C$
$Sb(C_6H_5)_3$	Solid, $D = 1{,}43$, $p.t. = 50\,°C$, $p.f. = >220\,°C$	$Bi(C_6H_5)_3$	Monoclin, incolor, $D = 1{,}58$, $p.t. = 78\,°C$

Compușii elementorganici de Sb și Bi (tabela 12—7) foarte reactivi și autoinflamabili, în contact cu aerul se deosebesc de cei aromatici, mai ales prin stabilitate, deși prin distilare și unii și alții se descompun. Astfel BiR_3 nu reacționează cu oxigenul din aer fiind mai puțin reactivi, în schimb acizii tari îi scindează la Bi(III) anorganic. Fiind reducători puternici transformă PCl_5 în fosfor elementar. Cu halogenii formează dihalogenuri R_3MX_2 iar cu halogenurile de alchil dau săruri de stiboniu $[SbR_4]^+X^-$ și tetraarilbismutoniu $[BiAr_4]^+X^-$ numai cu derivații aromatici. Derivații de Sb se utilizează la sinteza unor compuși coordinativi cu metalele tranziționale.

12.2.4. DERIVAȚI SUBSTITUIȚI

12.2.4.1. HIDRURI METALORGANICE

Beriliul formează hidruri simple $(RBeH)_2$ sau covalente $(RBeH \cdot OR_2)_2$, dimeri uniți prin punți de hidrogen tricentrice: (fig. 12—2). Sinteza lor se realizează prin reducerea RBeX cu LiH:

$$2RBeBr + 2LiH \rightarrow (RBeH)_2 + 2LiBr \qquad (12-17)$$

Hidrurile de alchilaluminiu în realitate, trimeri $(R_2AlH)_3$ rezultă prin legături în punte Al-H-Al deficiente în electroni.

Compușii metalorganici de Ge, Sn și Pb de tipul R_nMH_{4-n} se obțin prin reducerea halogenurilor metalorganice cu hidrură de litiu și aluminiu:

$$4R_3MX + LiAlH_4 \rightarrow 4R_3MH + LiAlX_4 \qquad (12-18)$$

unde: M = Ge, Sn, Pb.

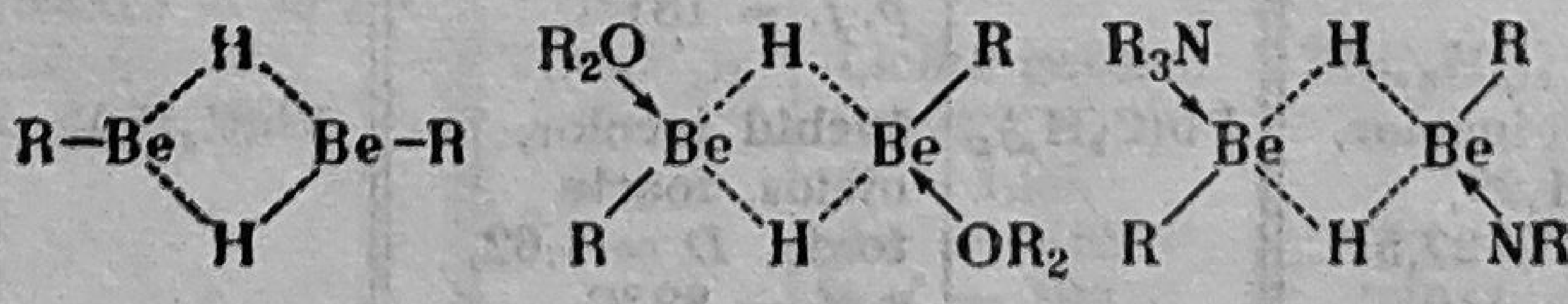


Fig. 12.2 Structura hidrurilor de beriliu simple sau solvatate.

Hidrurile germaniuorganice prezintă stabilitate față de hidroxizii alcalini spre deosebire de silani care eliberează hidrogen în silanolați. Hidrurile staniuorganice de asemenea au mare stabilitate chimică, cele alchilstanice fiind mai stabile decît cele arilstanice. În timp se descompun lent în SnR_4, staniu metalic și degajă hidrogen, reacția putînd fi catalizată de impurități.

Stabilitatea hidrurilor plumborganice este mai mică decît a celor de Ge și Sn.

12.2.5. HALOGENURI METALORGANICE

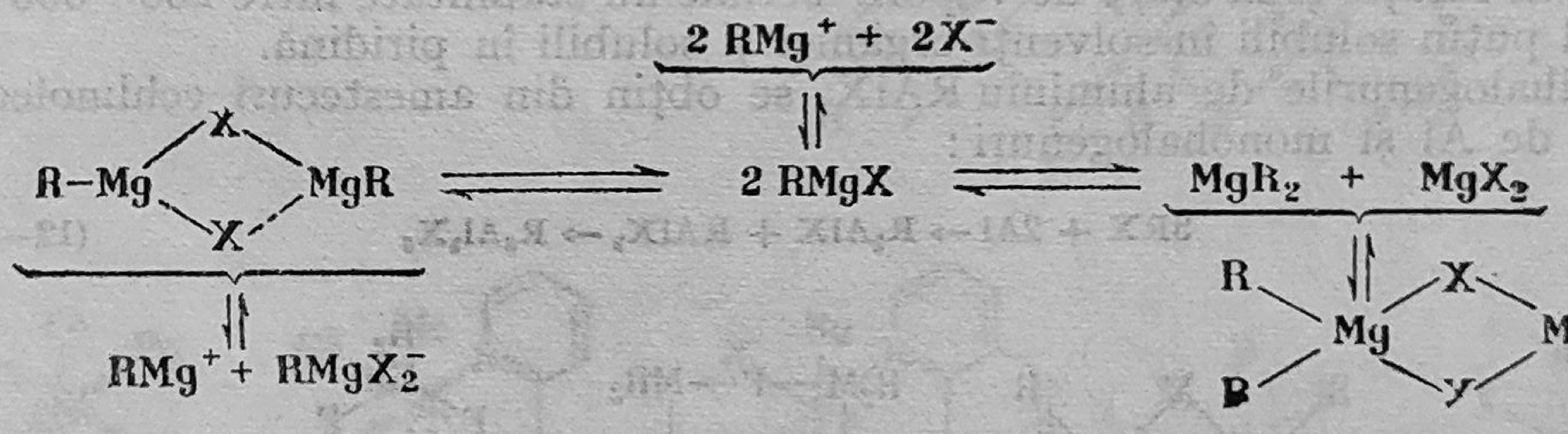
Prin substituirea uneia sau a mai multor grupări organice R de la compușii metalorganici cu halogeni, se obțin halogenuri metalorganice.

Elementele divalente Be, Mg, Ca, Sr, Ba, precum și Zn, Cd și Hg, formează halogenuri de tipul RMX, în principal prin tratarea halogenurilor de alchil cu pulbere metalică:

$$RX + M \rightarrow RMX \qquad (12-19)$$

Halogenurile beriliuorganice în stare solidă au structură polimeră $(RBeX)_n$ fiind unite prin punți de halogen, iar în soluție apar asociate sau solvatate.

Halogenurile magneziuorganice (reactivii Grignard) *de tip RMgX* sînt extrem de sensibile față de umiditate și oxigen, fapt pentru care se utilizează imediat după preparare fără a fi izolați din soluție. Structura lor este mult mai complexă decît indică simpla formulare RMgX și depinde de numeroși factori cum ar fi: natura solventului, a grupărilor organice, a halogenului, de concentrație, temperatură, etc. În soluție există o serie de echilibre complexe, ce pot fi reprezentate schematic astfel, dacă se neglijază solvatarea:



(12–20)

În soluții eterice derivații Grignard conduc curentul electric iar la electroliză, magneziul trece atît în anioni cît și în cationi. În aceste soluții există o competiție între capacitatea de coordinare a halogenului și a eterului față de Mg, putînd rezulta monomeri sau dimeri prin punți de halogen.

Reactivii Grignard au o mare importanţă pentru sinteza organică şi a compuşilor metalorganici, reacţiile lor putînd fi numeroase şi variate, de exemplu:

$$RMgX + H_2O \rightleftharpoons RH + Mg(OH)X \qquad (12-21)$$

$$RMgX + HX \rightarrow RH + MgX_2 \qquad (12-22)$$

Ca, Sr şi Ba formează compuşi de tipul RMX a căror structură este mai neclară decît a celor Grignard.

Halogenurile zincorganice RZnX se comportă analog reactivilor Grignard şi se utilizează în scopuri preparative cînd este nevoie de compuşi cu reactivitate mai moderată. În soluţie, structura lor nu este cunoscută, dar în stare solidă polimerizează.

Halogenurile cadmiuorganice RCdX, se cunosc sub forma unor substanţe solide cristaline, infuzibile, cu stabilitate termică redusă (se descompun la 100°C). Dacă structura în stare solidă nu este elucidată, în soluţie se comportă ca monomeri, reactivitatea lor fiind mai mică decît a celor de zinc. Datorită proprietăţii de a nu reacţiona cu gruparea carbonilică a cetonelor, se utilizează la sinteza acestora.

Derivaţii mercurorganici de tipul RHgX, substanţe cristaline insolubile în apă, prin încălzire sublimează în vid.

Halogenurile metalorganice ale elementelor din grupa aluminiului de tipul R_2MX se obţin prin reacţii:

$$MX_3 + 2LiR \rightarrow R_2MX + 2LiX \qquad (12-23)$$

$$MX_3 + 2MR_3 \rightarrow 3R_2MX \qquad (12-24)$$

$$MR_3 + HX \rightarrow R_2MX + RH \qquad (12-25)$$

Compuşii de aluminiu şi galiu polimerizează sub formă de dimeri prin punţi de halogen sau tetrameri ciclici, în cazul galiului cunoscîndu-se şi un trimer (fig. 12—3). Un caz ieşit din comun îl constituie ionul binuclear liniar cu o punte de fluor $[R_3AlFAlR_3]^-$.

Derivaţii de indiu R_2InX şi taliu R_2TlX sînt ionici, o parte dintre ei dimerizînd în soluţie şi în stare de vapori. Termic au stabilitate între 200—300°C, fiind puţin solubili în solvenţi organici şi solubili în piridină.

Dihalogenurile de aluminiu $RAlX_2$ se obţin din amestecuri echimoleculare de Al şi monohalogenuri:

$$3RX + 2Al \rightarrow R_2AlX + RAlX_2 \rightarrow R_3Al_2X_3 \qquad (12-26)$$

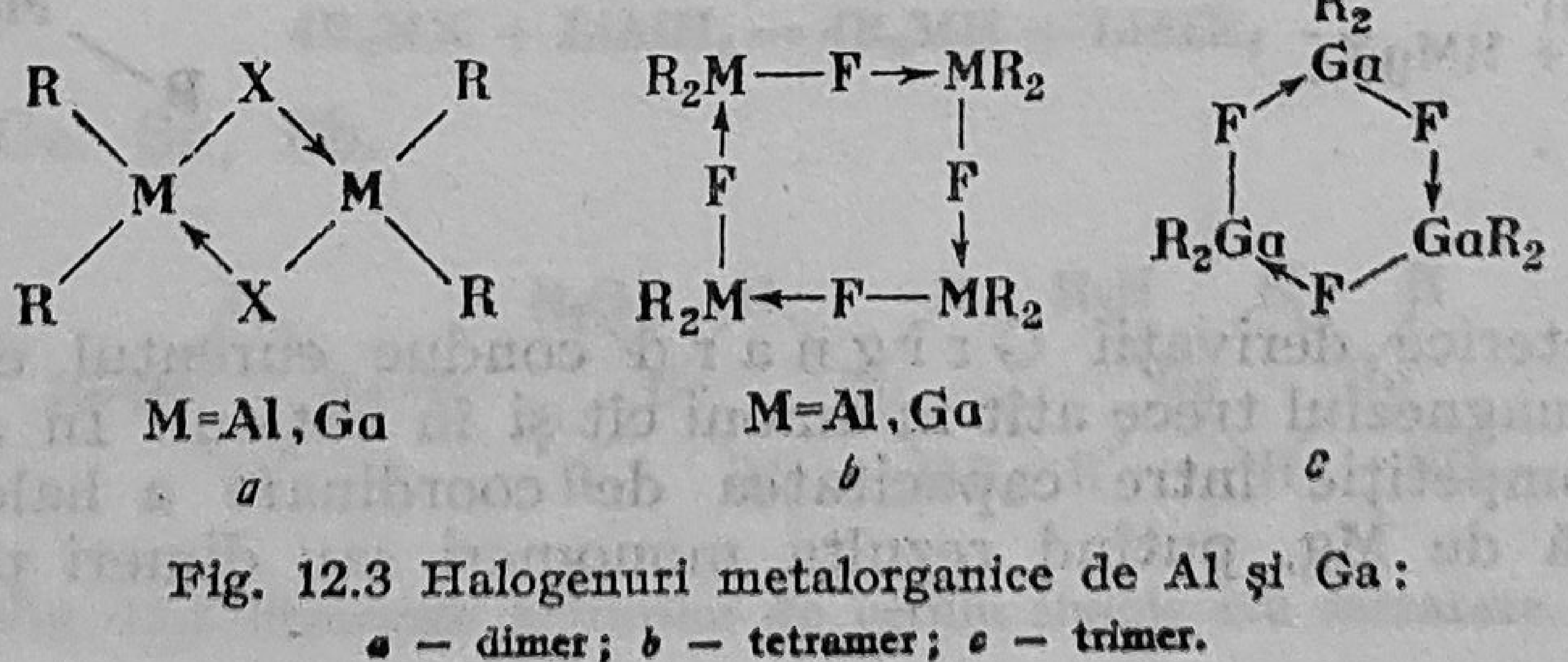


Fig. 12.3 Halogenuri metalorganice de Al şi Ga:
a — dimer; *b* — tetramer; *c* — trimer.

sau prin reacții Ziegler (12—9). Dihalogenurile $RGaX_2$ și $RInX_2$ au fost mai puțin studiate și au o stabilitate mai precară. $RTlX_2$ nici nu s-a sintetizat.

Halogenurile metalorganice ale Ge, Sn și Pb de formă generală R_nMX_{4-n}, unde: M = Ge, Sn, Pb pot fi grupate în trei serii: R_3MX, R_2MX_2 și RMX_3, unde: $X = Cl^-, Br^-, I^-$. Sinteza lor se face pe baza reacțiilor:

$$MR_4 + 3MX_4 \rightarrow 4RMX_3 \qquad (12-27)$$

$$MR_4 + MX_4 \rightarrow 2R_2MX_2 \qquad (12-28)$$

Moleculele tetraedrice monomere ale derivaților de tipul R_3SnX în stare de vapori, polimerizează în stare solidă. Asemănător, compușii de tipul R_2SnX_2 în stare de vapori se găsesc sub formă de molecule monomere tetraedrice, iar în stare solidă de polimeri liniari (fig. 12—4). Halogenurile staniuorganice reacționează cu bazele Lewis cum ar fi piridina, dipiridilul, ortofenantrolina, rezultînd compuși de adiție (fig. 12—5). Ionii $[R_2SnF_4]^{2-}$ și $[R_2SnCl_4]^{2-}$ prezintă structuri octaedrice, iar ionii $[R_2SnX_3]^-$ structuri bipiramidal-trigonale (fig. 12—6). Structura derivaților de plumb (R_3PbX și R_2PbX_2) a fost puțin cercetată, însă unele proprietăți indică un număr de coordinare patru.

Sb și Bi se încadrează în grupa halogenurilor metalorganice de tipul R_2MX_{3-n} unde M = Sb, Bi; $X = Cl^-, Br^-, I^-$; R = Me, Et, Ph. Sb(III) și Bi(III) constituie două serii de compuși R_2MX și RMX_2 iar (Sb(V) și Bi(V) o serie de tipul R_3MX_2. Dintre aceștia, derivații de tip R_3SbX_2 și R_3BiX_2 covalenți cu structură dipiramidal-trigonală avînd grupele organice

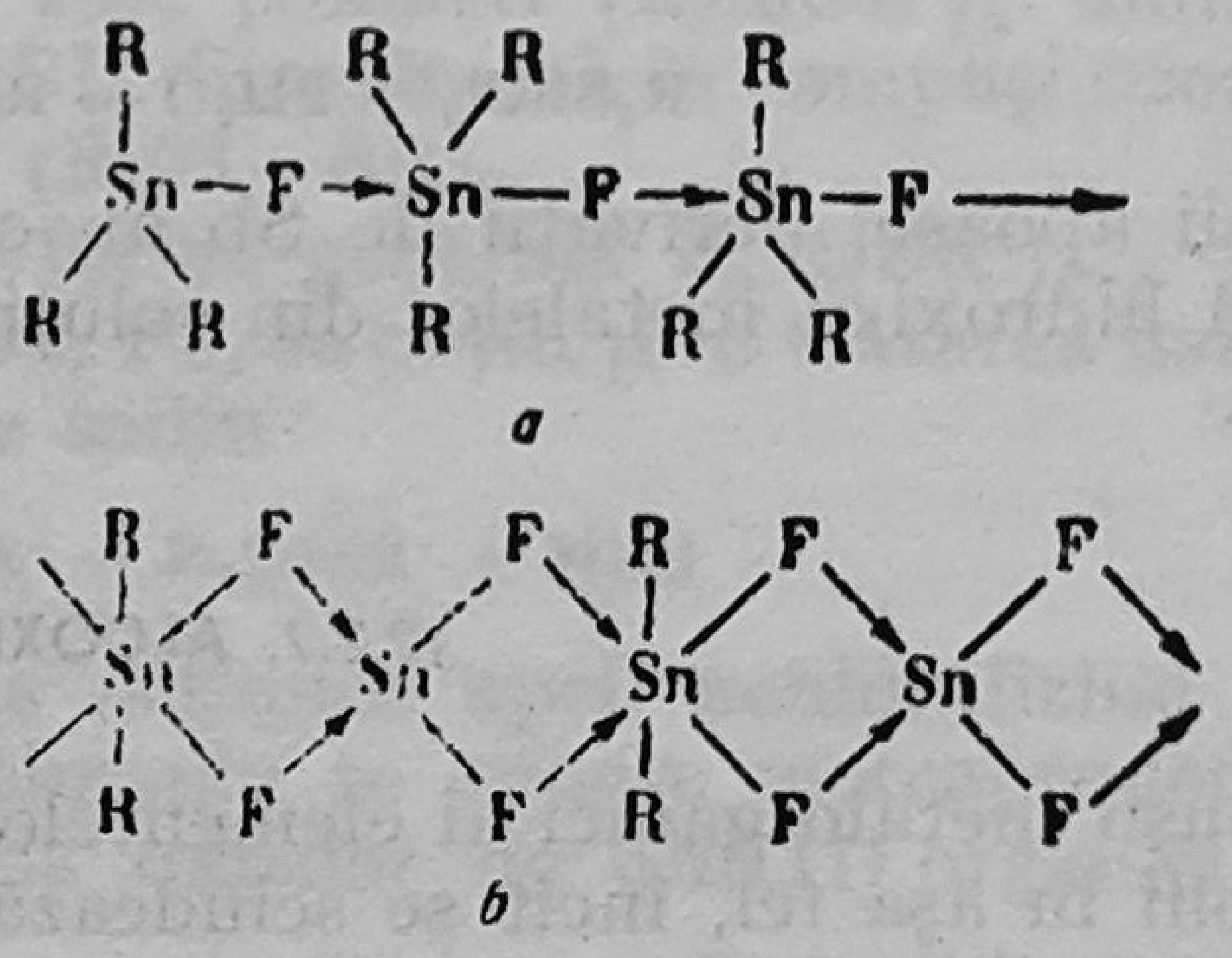


Fig. 12.4 Polimeri liniari de tip:
a — R_3SnF; b — R_2SnX_2.

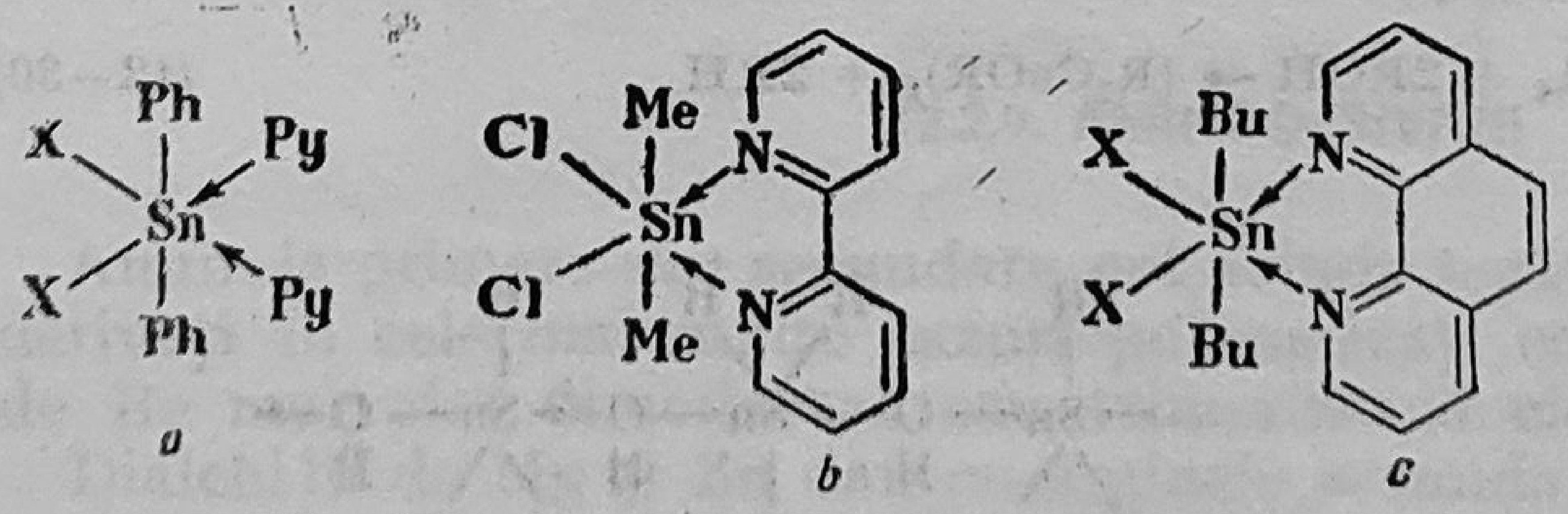


Fig. 12.5 Compuși de adiție ai Sn cu:
a — piridina; b — bipiridilul; c — o-fenantrolina.

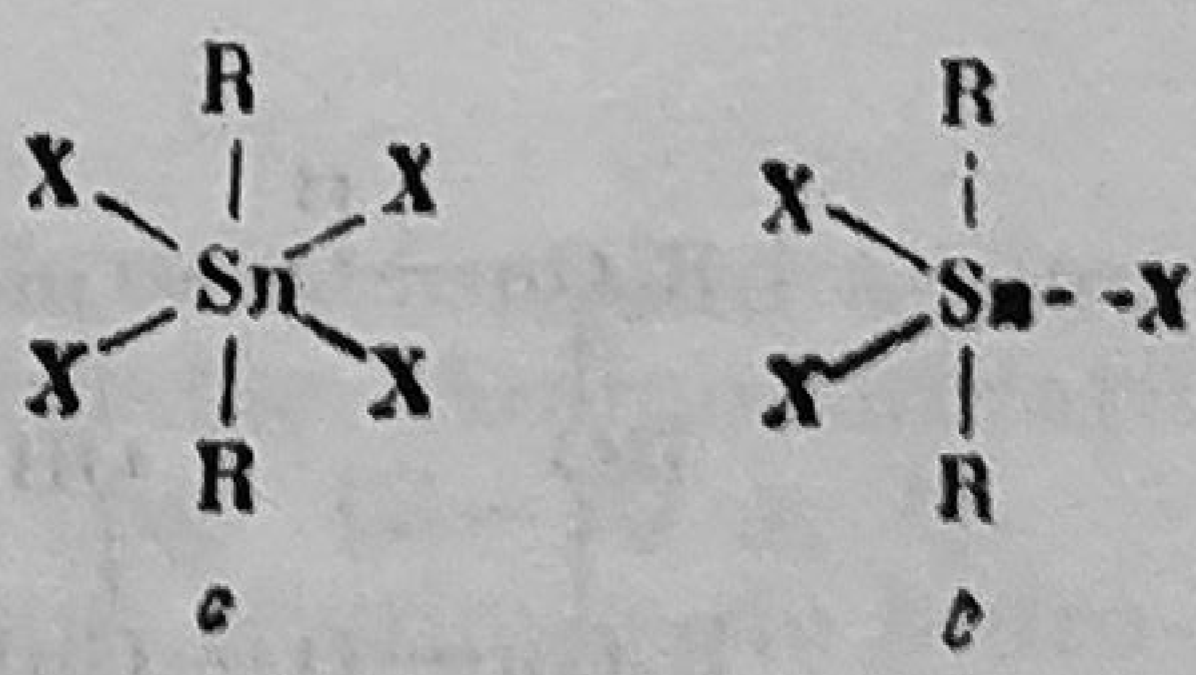


Fig. 12.6 Structura ionilor de halogenuri staniuorganice de tipul:
a — $[R_2SnCl_4]^{2-}$ octaedric;
b — $[R_2SnX_3]^-$ bipiramidal trigonal.

în planul ecuatorial, sînt mai bine cunoscuţi şi accesibili. Compuşii de Sb mai stabili se descompun numai peste temperatura de topire, pe cînd cei de Bi se dovedesc nestabili din punct de vedere termic.

12.2.6. HIDROXIZII ORGANOMETALICI

Spre deosebire de compuşii organometalici ai elementelor alcaline şi alcalino-pămîntoase, chiar şi cei de aluminiu, capabili să reacţioneze energic cu apa rupînd legăturile M-C cu formare de hidroxid şi degajare de hidrocarbură, majoritatea compuşilor metalorganici reacţionează diferit cu apa, conducînd la scindarea numai a unei grupări organice. Astfel ZnR_2 trece în dimeri coordinativi de tipul $(RZnOH)_3$ iar HgR_2 în RHgOH, în realitate un amestec de hidroxizi $[(RHg)_3O]OH$ şi oxizi RHgOHgR.

GaR_3 reacţionează cu apa transformîndu-se în $(R_2GaOH)_n$ unde $n = 2, 3, 4$. De exemplu, structura tetramerului $(R_2Ga\text{-}OH)_4$ este dată în figura 12—7. Dintre compuşii germaniuorganici, germanolii $R_3Ge—OH$ rezultaţi prin hidroliza halogenurilor de germaniu triorganice, au stabilitate mică.

Hidroxizii staniuorganici $R_nSn(OH)_{4-n}$ şi plumborganici $R_nPb(OH)_{4-n}$ se obţin prin hidroliza alcalină a halogenurilor în soluţii alcoolice. Primii, au tendinţă mare de polimerizare (fig. 12—8), cei din urmă fiind compuşi ionici, în soluţii au caracter bazic, iar în contact cu acizii organici şi minerali rezultînd sărurile respective.

La, Sb şi Bi se cunosc hidroxizii de tipul $R_3Sb(OH)_2$, $R_3Bi(OH)_2$ şi $R_3Bi(OH)X$, unde: R = Me, Ph, rezultaţi prin hidroliza dihalogenurilor în mediu alcalin:

$$R_3SbCl_2 + 2H_2O \rightarrow R_3Sb(OH)_2 + 2HCl \qquad (12-29)$$

În soluţii apoase, derivaţii de Sb au caracter atît de puternic bazic, încît precipită hidroxizii metalelor din soluţie. Compuşii de bismut au fost puţin studiaţi.

12.2.7. ALCOXIDERIVAŢII

Compuşii metalorganici ai elementelor din grupele I—IV*A*, reacţionează cu alcoolii în aşa fel, încît se scindează numai o grupare organică rezultînd de obicei polimeri. De exemplu:

$$2GaR_3 + 2ROH \rightarrow (R_2GaOR)_2 + 2RH \qquad (12-30)$$

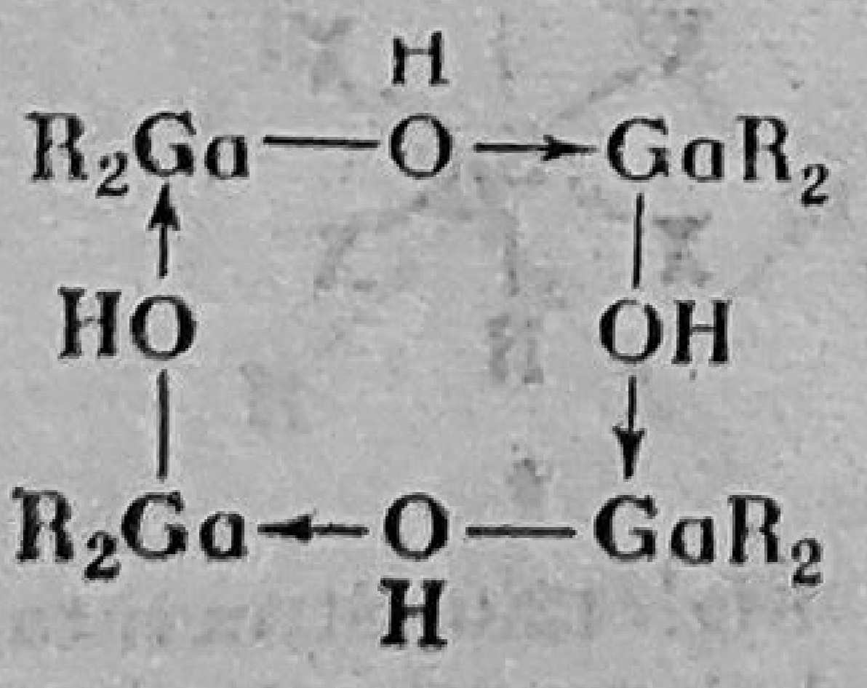


Fig. 12.7 Structura tetramerului $(R_2Ga-OH)_4$.

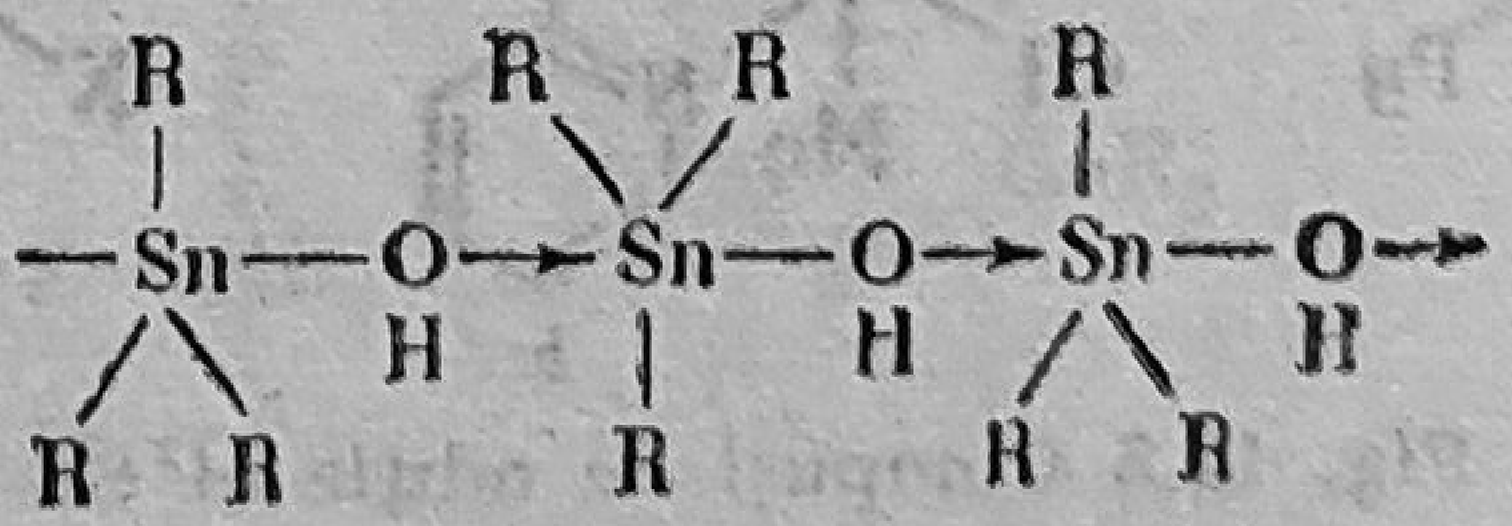
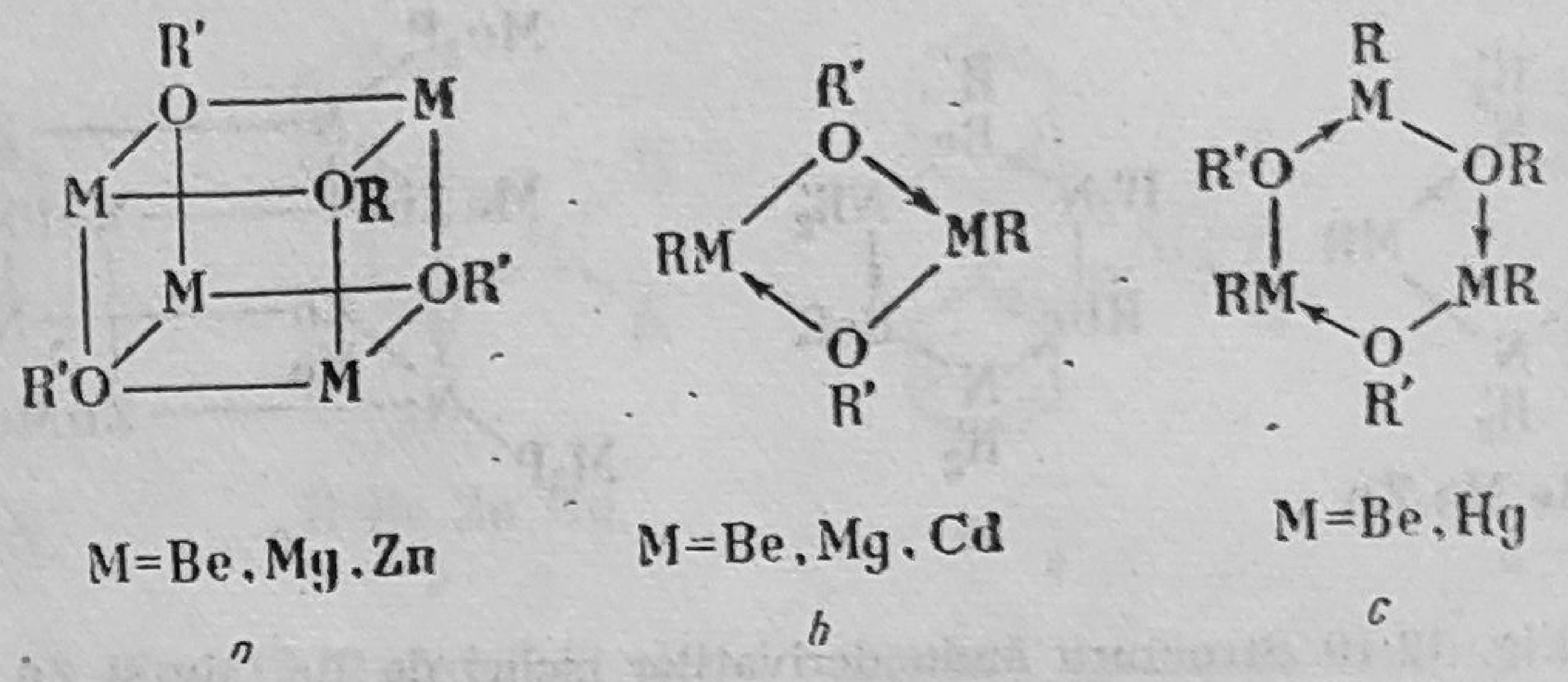


Fig. 12.8 Structura polimerului $(R_3SnOH)_n$.



M=Be, Mg, Zn

a

M=Be, Mg, Cd

b

M=Be, Hg

c

Fig. 12.9 Structura unor alcoxiderivaţi metalici:
a — tetrameri de tip cuban; *b* — dimeri; *c* — trimeri.

Dialchilderivaţii de Be, Mg, Zn şi Cd formează tetrameri $(RMOR)_4$ cu structură de tip cuban (fig. 12—9 *a*) structură de bază pentru mulţi compuşi de tip cuşcă. Uneori, derivaţii de Be dimerizează sau trec în trimeri, cei de Mg în dimeri sau octameri, cei de Cd în dimeri, iar cei de Hg în trimeri (fig. 12—9 *b, c*.) Compuşii aluminiuorganici şi indiuorganici, de asemenea, trec sub acţiunea alcoolilor în alcoxiderivaţi $(R_2MOR)_2$ sau trimeri ciclici $(R_2MOR)_3$. Se cunosc organoalcoxiderivaţi de Ge, Sn şi Pb de tipul $R_nM(OR')_{4-n}$ a căror stabilitate scade în grupă de sus în jos, derivaţii de Pb fiind cei mai puţin stabili şi sensibili la acţiunea apei.

12.2.8. MERCAPTODERIVAŢII

Derivaţii corespunzători de Be şi Cd sînt tetrameri de formă generală $(RBeSR')_4$ şi $(RCdSR')_4$ iar cei de zinc polimeri $(RZnSR')_n$ unde $n = 5$, 6, 8. GaR_3 şi TlR_3 prin tratare cu RSH dimerizează în compuşi coordinativi cu structură ciclică $(R_2Ga{-}SR)_2$ şi $(R_2Tl{-}SR)_2$.

Mercaptoderivaţii de Sn şi Pb de formă generală $R_nM(SR')_{4-n}$ mai ales cei de tipul $R_3M{-}SR'$, unde: M = Sn, Pb, se obţin prin tratarea halogenurilor metalorganice cu mercaptidă de sodiu:

$$R_3SnCl + NaSR' \rightarrow R_3SnSR' + NaCl \qquad (12-31)$$

Combinaţiile de acest gen rezistă la acţiunea apei, nehidrolizînd decît în solvenţi nemiscibili cu apa. La antimoniu se cunosc mercaptoderivaţi de tipul $RSb(SR')_2$ rezultaţi din reacţia oxizilor de Sb(III) organici cu mercaptani.

12.2.9. AMINODERIVAŢII

Aminele primare sau secundare pot scinda legăturile M-C formînd aminoderivaţi în cele mai multe cazuri polimerizaţi coordinativ. Aminoderivaţii de Be mai ales dimerizează sau trimerizează ciclic (fig. 12—10 *a, b*).

Dialchilii de Mg şi Zn dau cu aminele secundare prin eliminare de hidrocarbură, compuşi de tipul: $(RMgNR'_2)_2$ şi $(MeZnNPh_2)_2$, de asemenea dimeri ciclici coordinativi. Compusul zincului obţinut prin tratarea dimetilzincului cu trifenilfosfinimină, este un tetramer $(MeZnNPMe_3)_4$ cu structură tip cuban (fig. 12—10 *c*).

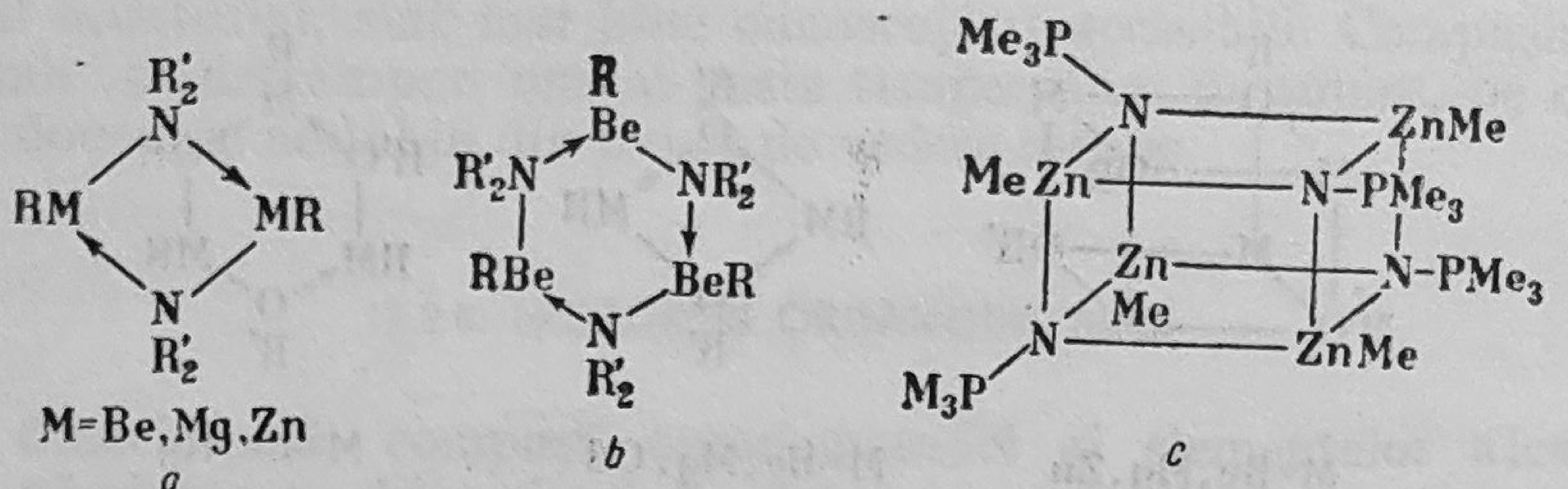

R'₂
N
RM
MR
N
R'₂
M=Be,Mg,Zn
a
R
Be
R'₂N
NR'₂
RBe
BeR
N
R'₂
b
Me₃P
N
ZnMe
MeZn
N-PMe₃
Zn
N-PMe₃
Me
N
ZnMe
M₃P
c

Fig. 12.10 Structura aminoderivaţilor ciclici de Be, Mg şi Zn:
a — dimeri; *b* — trimeri; *c* — tetrameri.

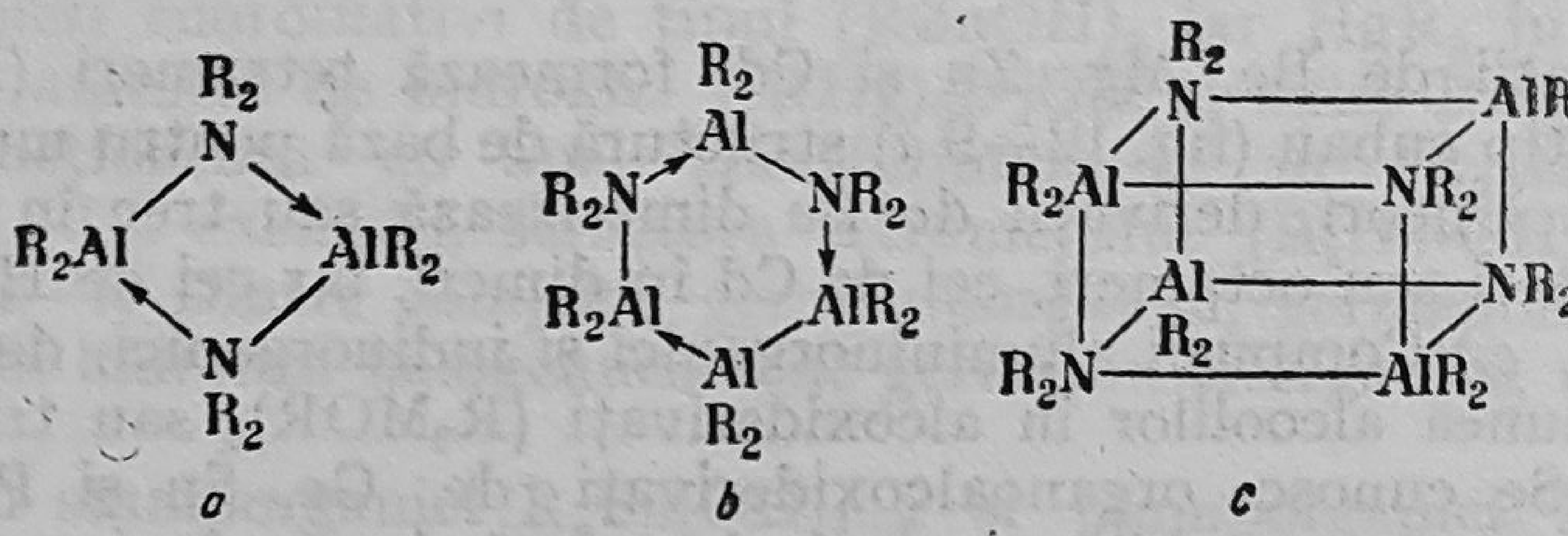

R₂
N
R₂Al
AlR₂
N
R₂
a
R₂
Al
R₂N
NR₂
R₂Al
AlR₂
Al
R₂
b
R₂
N
AlR₂
R₂Al
NR₂
Al
NR₂
R₂
R₂N
AlR₂
c

Fig. 12.11 Aluminoderivaţi ciclici:
a — dimeri; *b* — trimeri; *c* — tetrameri.

Derivaţii de Al, Ga, In şi Tl polimerizează la compuşi de formă generală $(R_2MNR'_2)_n$ unde $n = 2, 3, 4$, în cazul aluminiului rezultînd de regulă dimeri, trimeri uneori tetrameri (fig. 12—11), iar în cazul Ga, In şi Tl numai dimeri.

Ge, Sn şi Pb alcătuiesc o grupă de aminoderivaţi de formă generală $R_nM(NR_1R)_{4-n}$ fiind bine studiaţi mai ales cei de tipul R_3Ge-NH_2, R_3Sn-NH_2 şi $R_3Pb-NEt_2$. Din cauza stabilităţii scăzute, aceştia au tendinţa de a trece în compuşi oligomeri M—NH—M liniari sau ciclici cum sînt germazanii, etc. Stabilitatea scade în grupă de la Ge la Pb, astfel că derivaţii de Pb se descompun încet chiar la temperatura camerei, fiind foarte sensibili la hidroliză. Compuşii metalorganici cu legături Sb-N, au fost puţin studiaţi dintre ei cunoscîndu-se cei de tipul $R_2Sb = N - R'$ unde $R = Ar$.

12.2.10. COMPLECŞI CICLICI CU LIGANZI CONŢINÎND ATOMI DE AZOT SAU OXIGEN

Compuşii metalorganici avînd caracter de acizi Lewis, formează numeroşi complecşi ciclici cu liganzi conţinînd atomi de azot sau oxigen.

Dintre compuşii ciclici cu liganzi conţinînd atomi de azot menţionăm chelaţii rezultaţi în urma reacţiilor dintre:

- **tetrametiletilendiamină şi BeR_2, MgR_2, ZnR_2 (fig. 12—12 *a*);**
- **dipiridil şi BeR_2, ZnR_2, $Hg(C_6F_5)_2$, AlR_3, R_2SnX_2 (fig. 12—12 *b, c, d*);**
- ***o*-fenantrolina şi AlR_3, SnR_4 (fig. 12—13 *a, b*);**
- **tetrametiltetrazina şi AlR_3 (fig. 12—13 *c*);**

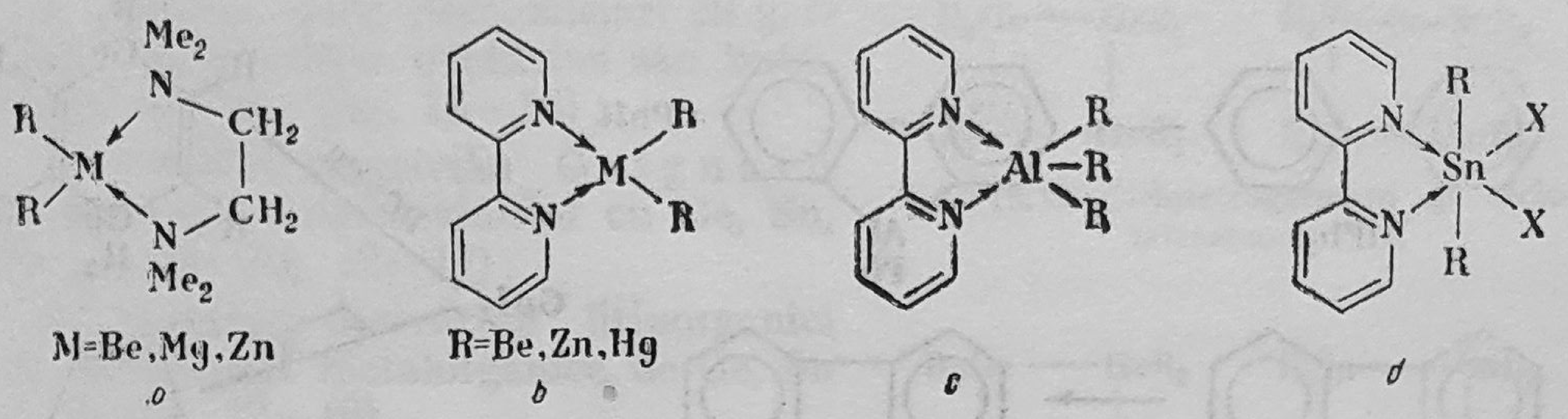

Me2
N
CH2
R
M
R
CH2
N
Me2
M=Be,Mg,Zn
a
N
R
M
N
R
R=Be,Zn,Hg
b
N
R
Al—R
N
R
c
R
N
X
Sn
N
X
R
d

Fig. 12.12 Compuşi ciclici conţinînd liganzi cu azot:
— chelaţi de Be, Mg şi Zn cu tetrametilendiamina; *b* — chelaţi de Be, Zn şi Hg cu bipiridilul; *c* — chelaţi de Al cu bipiridilul; *d* — chelaţi de Sn cu bipiridilul.

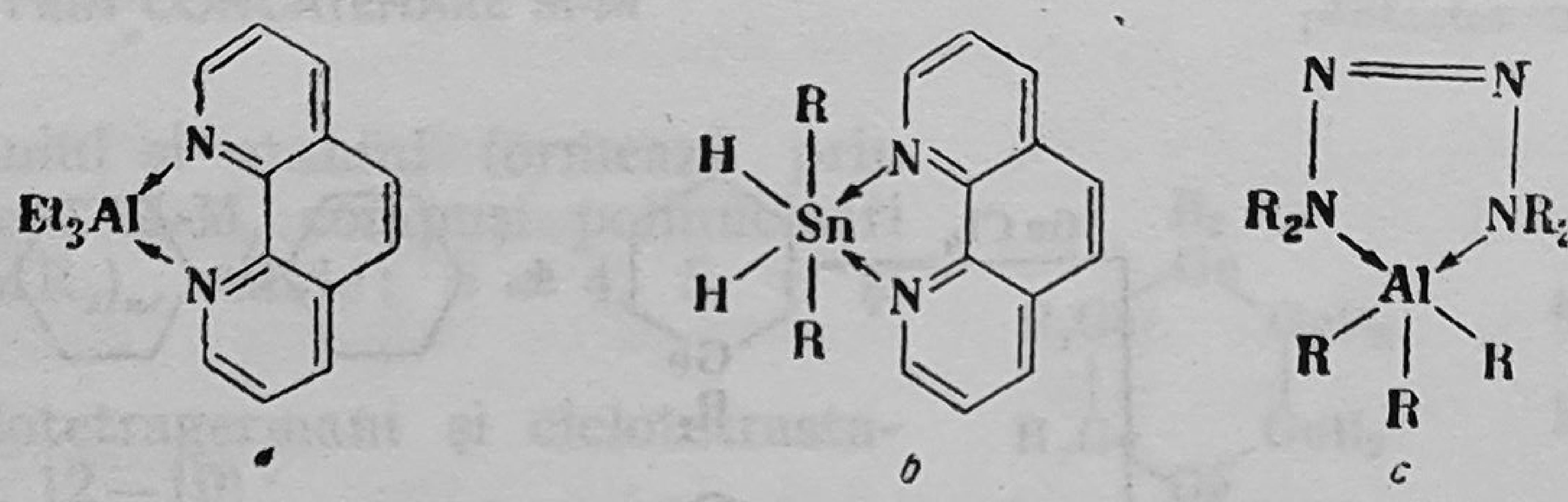

N
Et3Al
N
a
R
H
Sn
N
H
N
R
b
N
N
R2N
NR2
Al
R
R
R
c

Fig. 12.13 Compuşi ciclici conţinînd liganzi cu azot:
a — chelaţi de Al cu o-fenantrolina; *b* — chelaţi de Sn cu o-fenentrolina; *c* — aducţi de Al cu tetrametilentetrazena.

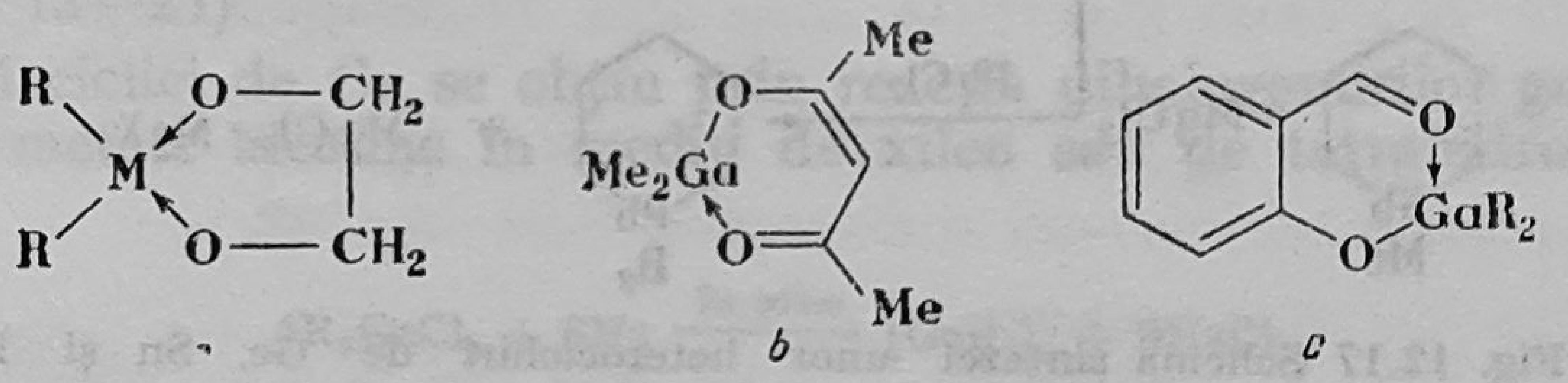

R
O—CH2
M
R
O—CH2
a
Me
O
Me2Ga
O
Me
b
O
GaR2
O
c

Fig. 12.14 Compuşi ciclici conţinînd liganzi cu oxigen:
a — dimetoxietan; *b* — acetilacetona; *c* — aldehida salicilică.

Numeroşi compuşi ciclici (chelaţi) se obţin prin coordinarea unor liganzi conţinînd atomi de oxigen cum sînt:

— dimetoxietanul cu BeR_2, ZnR_2 (fig. 12—14 *a*);

— acetilacetona şi aldehida salicilică cu $GaMe_3$ (fig. 12—14 *b, c*).

12.2.11. COMPUŞI HETEROCICLICI CU ATOM METALIC CA HETEROATOM

În anumite condiţii, compuşii metalorganici formează heterociclii cu schelet organic conţinînd un atom metalic ca heteroatom. Pentru ilustrare, descriem sinteza cîtorva derivaţi:

a) Cu ajutorul compuşilor litiuorganici s-au obţinut în cazul Al şi Pb, molecule cu nuclee aromatice condensate prin eliminarea unei grupări fenilice de la atomul metalic şi extracţia de hidrogen de la un nucleu difenilic (fig. 12—15).

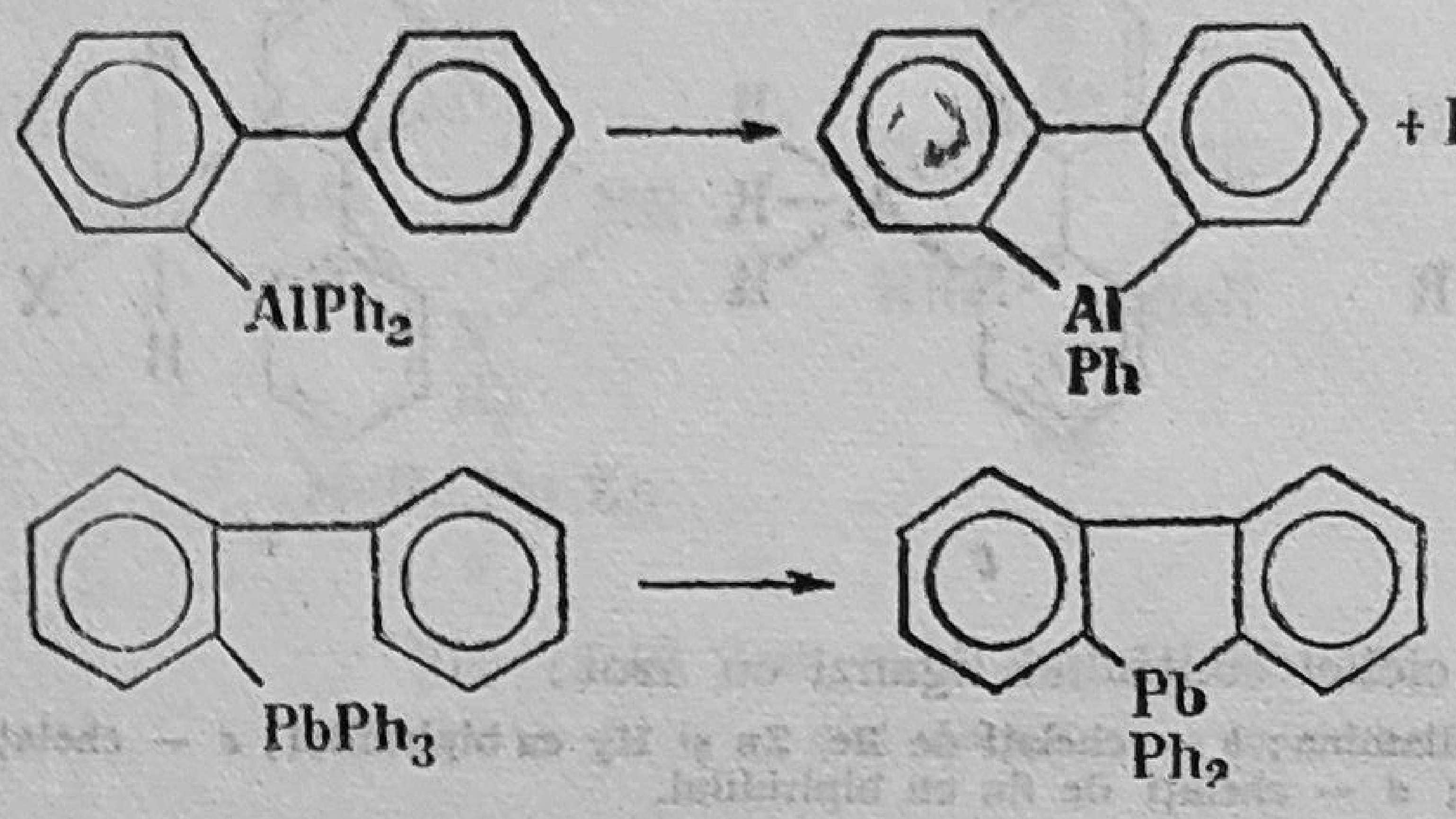

AlPh$_2$
+ PhH
Al
Ph
PbPh$_3$
Pb
Ph$_2$

Fig. 12.15 Schema sintezei compuşilor salicilici de Al şi Pb.

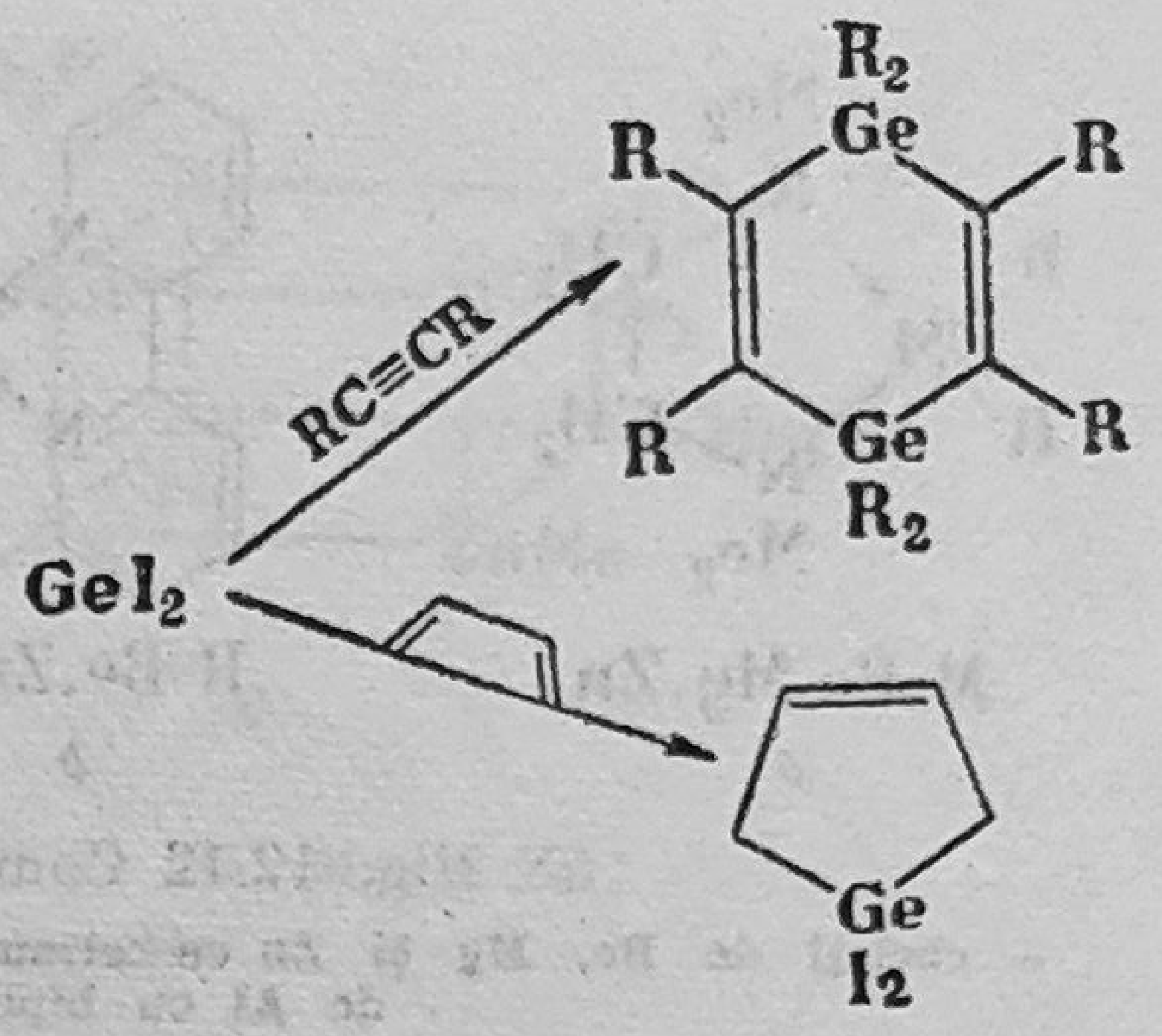

R$_2$
Ge
R
R
RC≡CR
R
Ge
R
R$_2$
GeI$_2$
Ge
I$_2$

Fig. 12.16 Schema sintezei unor heterocicluri de Ge.

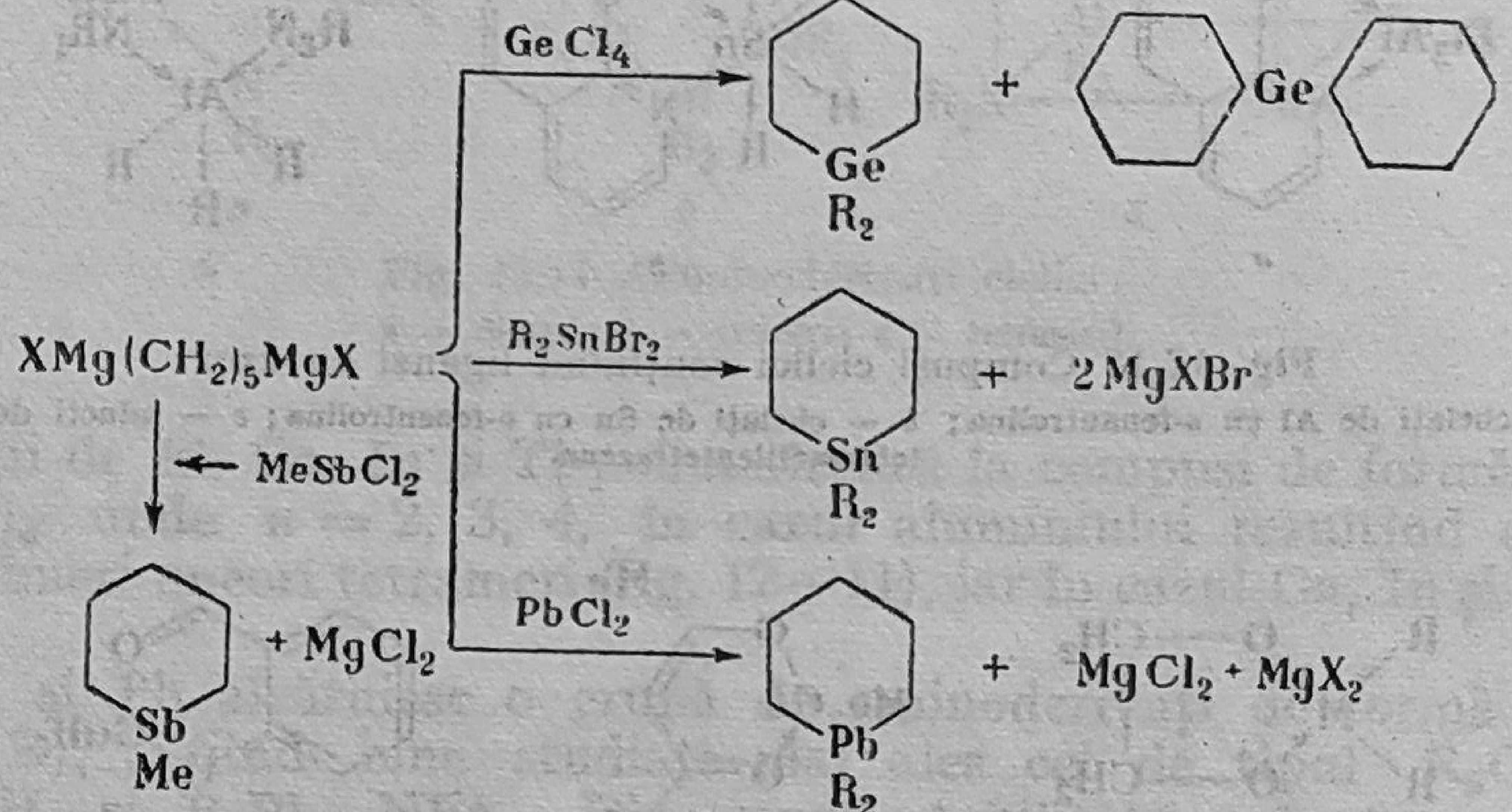

Ge Cl$_4$
Ge
R$_2$
+
Ge
XMg(CH$_2$)$_5$MgX
R$_2$SnBr$_2$
Sn
R$_2$
+ 2 MgXBr
MeSbCl$_2$
PbCl$_2$
Sb
Me
+ MgCl$_2$
Pb
R$_2$
+ MgCl$_2$ + MgX$_2$

Fig. 12.17 Schema sintezei unor heterocicluri de Ge, Sn şi Pb plecînd de la reactivi Grignard.

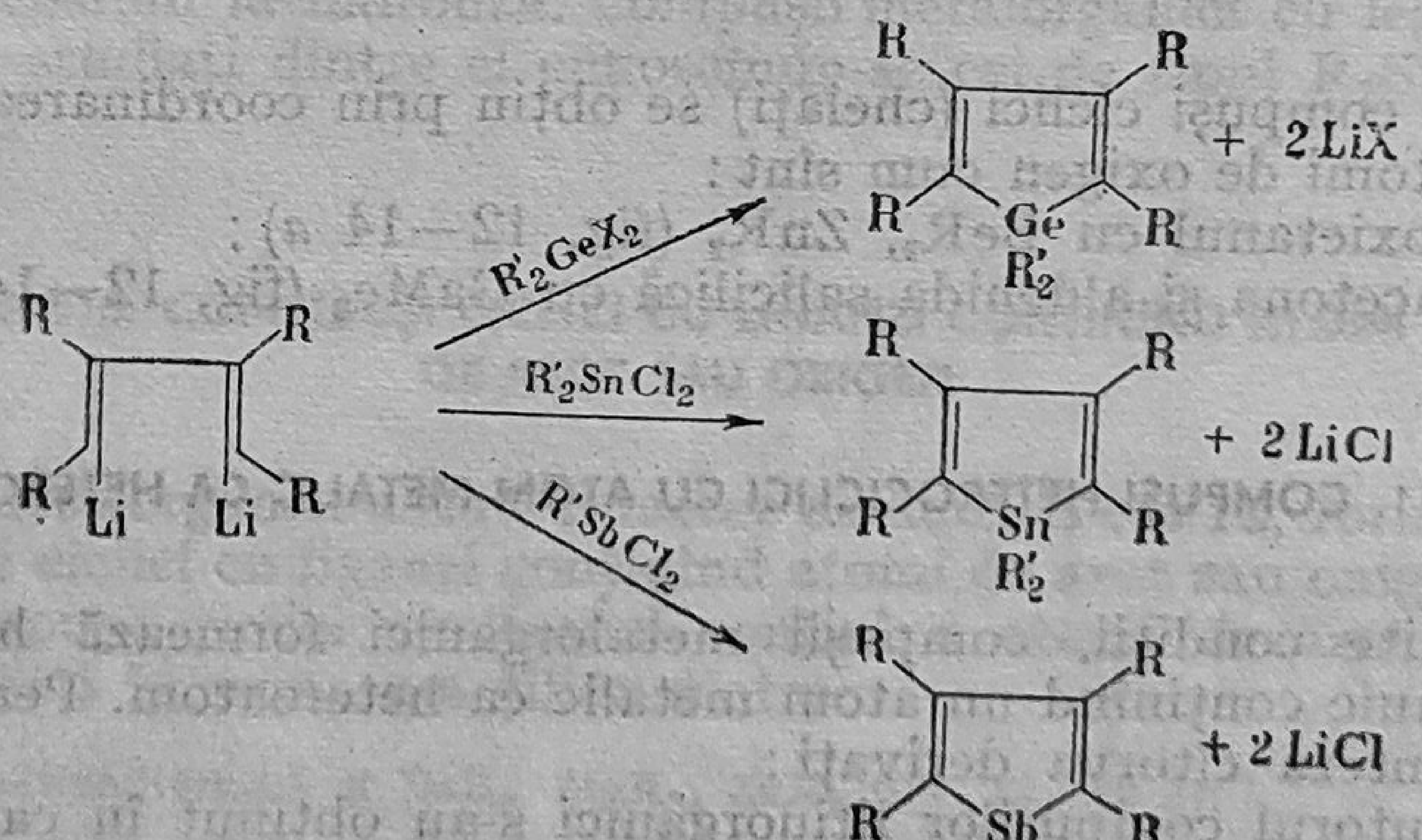

R
R
Li
Li
R
R
R'$_2$GeX$_2$
R'$_2$SnCl$_2$
R'SbCl$_2$
Ge
R'$_2$
+ 2 LiX
Sn
R'$_2$
+ 2 LiCl
Sb
R'
+ 2 LiCl

Fig. 12.18 Schema sintezei unor heterocicluri de Ge, Sn şi Pb plecînd de la derivaţi litiuorganici.

b) Sinteza unor heterocicluri cu germaniu prin adiţia acetilenei sau butadienei la GaI_2 (fig. 12—16);

c) Folosirea reactivilor Grignard la obţinerea heterociclurilor cu Ge, Sn, Pb sau Sb (fig. 12—17);

d) Tratarea derivaţilor litiuorganici cu halogenuri metalorganice de Ge, Sn şi Pb (fig. 12—18).

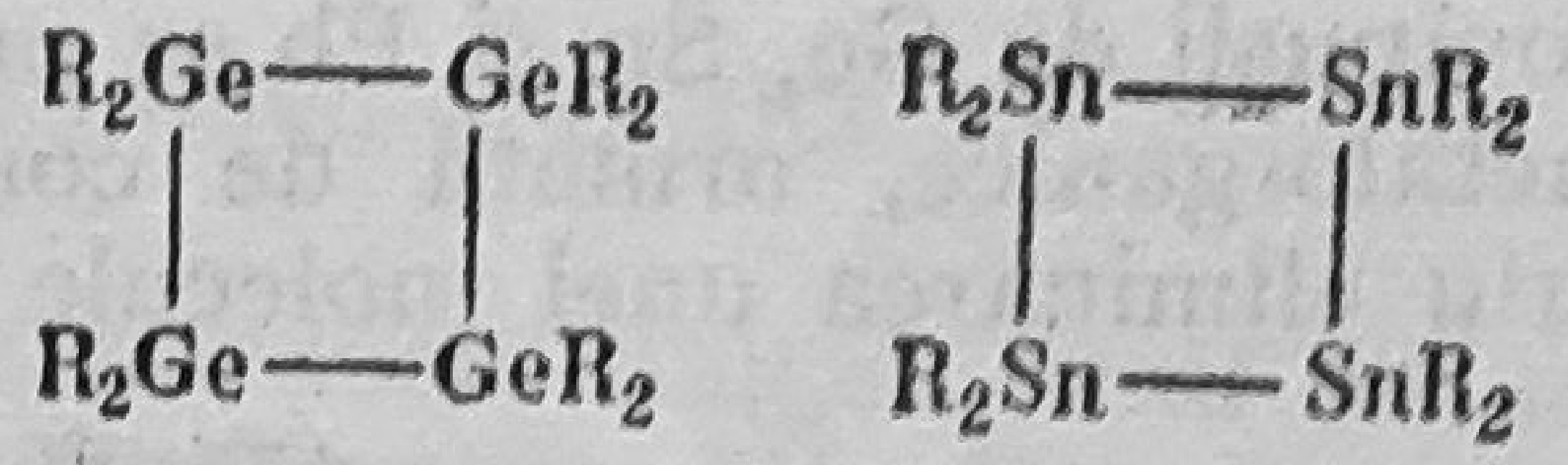


Fig. 12.19 Ciclotetragermani şi ciclotetrastanani.

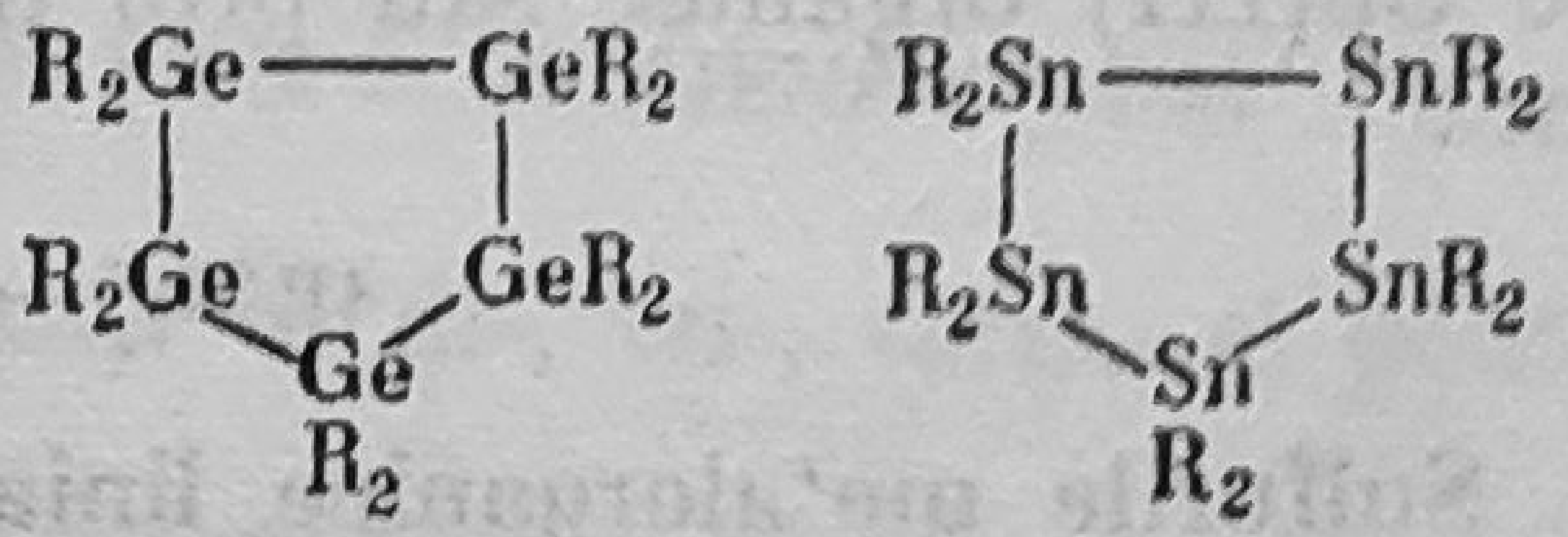


Fig. 12.20 Ciclopentagermani şi ciclopentastanani.

12.2.12. COMPUŞI POLINUCLEARI CICLICI PRIN CONCATENARE M-M

Germaniul şi staniul formează prin concatenare M-M, compuşi polinucleari ciclici $(MR_2)_n$, unde: $n = 4$, 5, 6 şi anume:

— ciclotetragermani şi ciclotetrastanani (fig. 12—19);

— ciclopentagermani şi ciclopentastanani (fig. 12—20);

— ciclohexagermani şi ciclohexastanani (fig. 12—21).

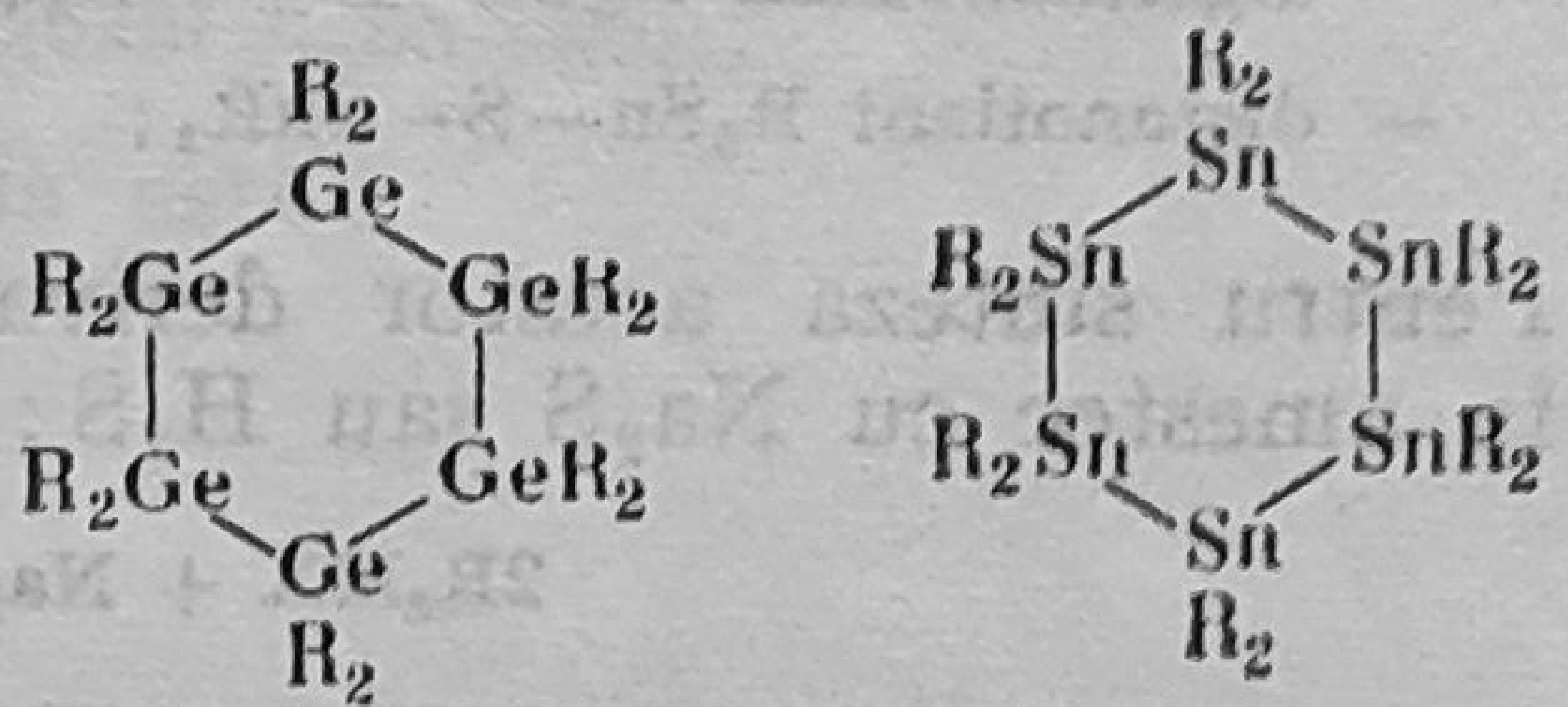


Fig. 12.21 Ciclohexagermani şi ciclohexastanani.

Derivaţii ciclici de Ge se obţin prin reacţia dihalogenurilor germaniuorganice cu metale alcaline în mediu de xilen sau de tetrahidrofuran, de exemplu:

$$4R_2GeCl_2 + 8Na \xrightarrow{\text{În xilen}} (GeR_2)_4 + 8NaCl \qquad (12-32)$$

Ciclopolistananii rezultă în reacţia hidrurilor staniuorganice cu aminele staniuorganice:

$$R_2SnH_2 + R_2Sn(NEt_2)_2 \rightarrow 2/n(R_2Sn)_n + 2Et_2NH \qquad (12-33)$$

Ciclopoligermanii şi ciclopolistananii se scindează uşor sub acţiunea halogenilor şi a metalelor alcaline cu formare de compuşi polinucleari liniari.

12.2.13. COMPUŞI POLINUCLEARI LINIARI CONŢININD LEGĂTURI M-O-M-, M-S-M- ŞI M-N-M-

Oxizii metalorganici liniari

Compuşii al căror schelet molecular este format prin legături M-O-M se numesc oxizi metalorganici sau:

— digermanoxani $R_3Ge-O-GeR_3$;

— distanoxani $R_3Sn-O-SnR_3$;

— diplumboxani $R_3Pb-O-PbR_3$

— distiboxani $R_2Sb-O-SbR_2$

Compuşii de Ge, Sn şi Pb se prepară prin hidroliza alcalină a halogenurilor metalorganice, urmată de condensarea hidroxizilor formaţi intermediar, prin eliminarea unei molecule de apă:

$$2R_3MX \xrightarrow[-2NaX]{+2NaOH} 2R_3MOH \xrightarrow{-H_2O} R_3M-O-MR_3 \qquad (12-34)$$

Distiboxanii de asemenea se obţin prin hidroliza alcalină a halogenurilor de Sb(III) organice sau prin disproporţionarea termică a stiboxoderivaţilor:

$$4RSbO \rightarrow R_2Sb-O-SbR_2 + Sb_2O_3 \qquad (12-35)$$

Sulfurile metalorganice liniare

Sulfurile metalorganice liniare conţin în molecula lor legături M-S-M şi se întîlnesc la Ge, Sn, Pb şi Sb sub denumirea de:

- digermanotiani $R_3Ge-S-GeR_3$;
- distanotiani $R_3Sn-S-SnR_3$;
- diplumbotiani $R_3Pb-S-PbR_3$;
- distibotiani $R_2Sb-S-SbR_2$

Pentru sinteza acestor derivaţi se utilizează halogenuri metalorganice în amestec cu Na_2S sau H_2S:

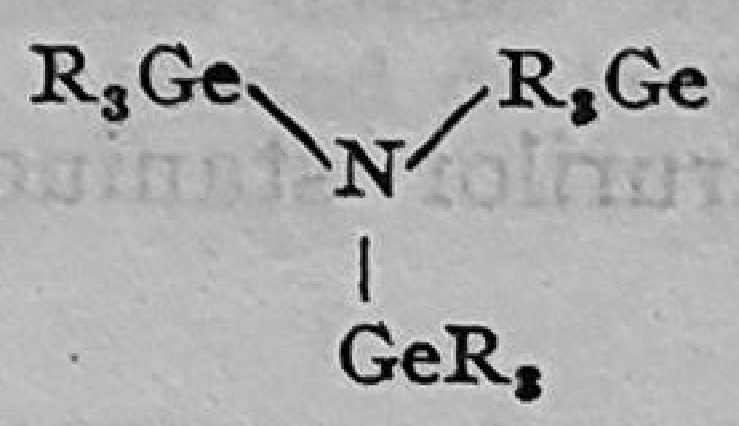
$$2R_3MX + Na_2S \rightarrow R_3M-S-MR_3 + 2NaX \qquad (12-36)$$

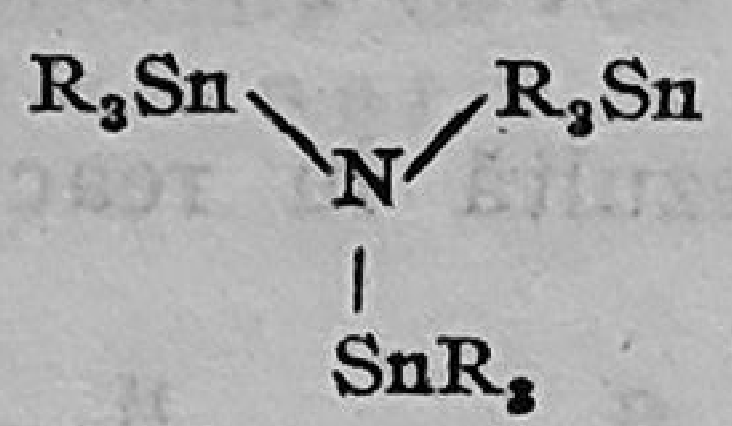
$$2R_2SbX + H_2S \rightarrow R_2Sb-S-SbR_2 + 2HX \qquad (12-37)$$

Amine metalorganice liniare

Germaniul şi staniul generează două serii de compuşi implicînd legături M-N-M:

- digermazanii $R_3Ge-\overset{H}{N}-GeR_3$ şi distanazanii $R_3Sn-\overset{H}{N}-SnR_3$;
- trigermilamine şi tristanilamine:





Digermazanii rezultă în amestec cu trigermilaminele în reacţii de amoniuoliza a triorganohalogenogermanilor:

$$5R_3GeCl + 7NH_3 = R_3Ge-NH-GeR_3 + N(GeR_3)_3 + 5NH_4Cl \qquad (12-38)$$

Distanilaminele se obţin prin reacţia dintre clorura trimetilstaniu cu metilamină N-litiată:

$$2Me_3SnCl + 2LiNHMe \xrightarrow{-2LiCl} 2Me_3Sn-NHMe \xrightarrow{-MeNH_2} Me_3Sn-NMe-SnMe_3 \qquad (12-39)$$

iar tristanilaminele prin tratarea clorurii de trialchilstaniu cu azotură de litiu:

$$3R_3SnCl + Li_3N \rightarrow N(SnR_3)_3 + 3LiCl \qquad (12-40)$$

Deoarece legătura M-N devine din ce în ce mai nestabilă cu creşterea numărului atomic, derivaţii de Pb nu au fost sintetizaţi.

Biblioteca de Chimie

12.2.14. COMPUȘI POLINUCLEARI LINIARI ȘI CICLICI

Prin concatenare M-M sau prin alternare cu azot, oxigen, sulf și mai rar cu fosfor, arsen, elementele metalice din grupele IV—VA formează oligomeri liniari ciclici.

12.2.14.1. COMPUȘI POLINUCLEARI LINIARI PRIN CONCATENARE M-M

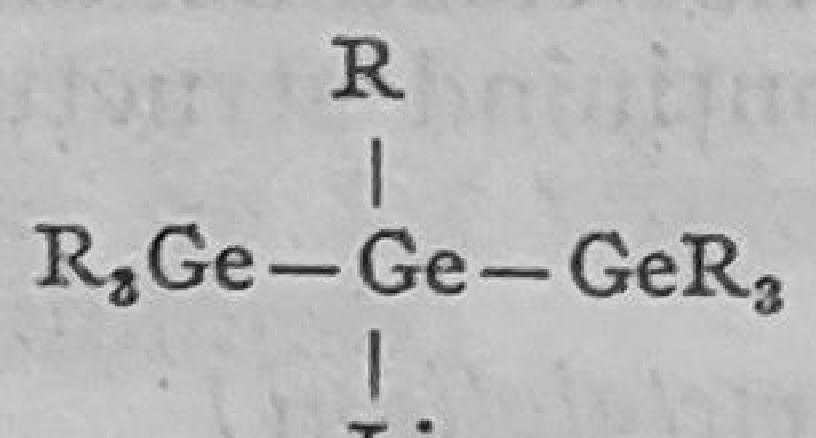
Principalii oligomeri liniari pot fi clasificați în di-, tri-, tetra- și pentanucleari.

Compușii dinucleari cu structură R_nM-MR_n unde $n = 3$ sau 2, se obțin cu ușurință în cazul Ge, Sn, Pb și Sb sub denumirea de:

- digermani $R_3Ge-GeR_3$;
- distanani $R_3Sn-SnR_3$;
- diplumbani $R_3Pb-PbR_3$;
- distibani $R_2Sb-SbR_2$.

Singurul compus liniar trinuclear descris este:

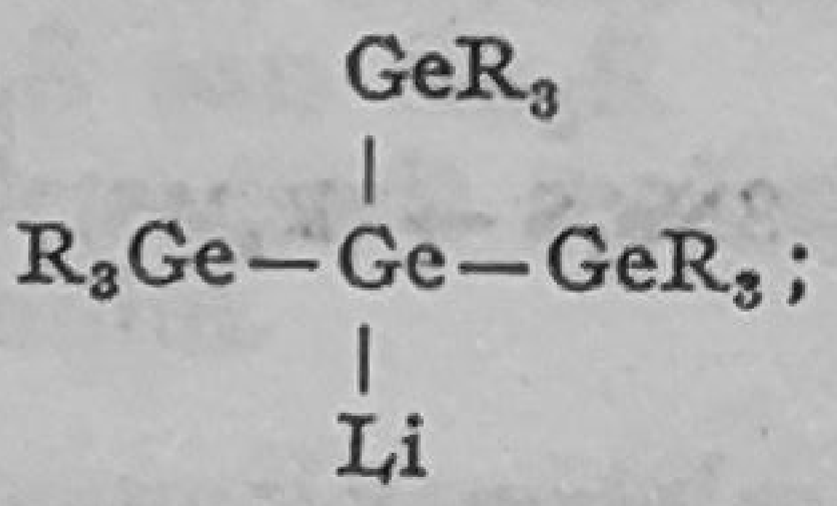
- trigermaniul



$$R_3Ge-\underset{\displaystyle Li}{\overset{\displaystyle R}{Ge}}-GeR_3$$

Compușii tetranucleari liniari au fost sintetizați în cazul germaniului și staniului, cei de germaniu putînd fi ramificați:

- tetragermani $LiGe(GeR_3)_3$;

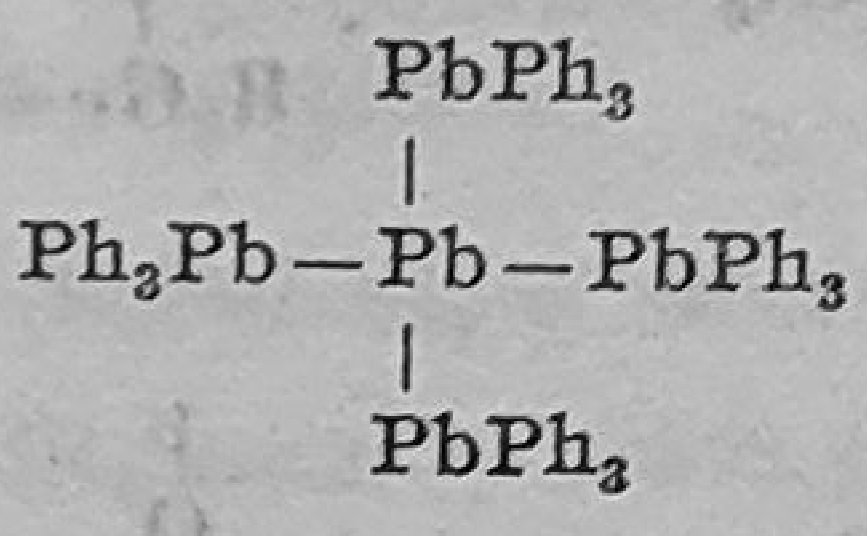


$$R_3Ge-\underset{\displaystyle Li}{\overset{\displaystyle GeR_3}{Ge}}-GeR_3;$$

- tetrastanani $R_3Sn(SnR_2)_2SnR_3$

Compușii pentanucleari liniari se întîlnesc în cazul staniului și plumbului:

- pentastanani $Sn(SnR_3)_4$; pentaplumbani



$$Ph_3Pb-\underset{\displaystyle PbPh_3}{\overset{\displaystyle PbPh_3}{Pb}}-PbPh_3$$

Sinteza lor se face pe mai multe căi:

a) Prin tratarea derivaților Grignard cu derivați metalorganici total substituiți în prezență de pulbere de magneziu:

$$3GeX_4 + 10RMgX + Mg \rightarrow R_3Ge-GeR_3 + 11MgX_2 + GeR_4 \qquad (12-41)$$

b) Prin tratarea halogenurilor metalorganice cu sodiu metalic în mediu de amoniac lichid:

$$2R_3SnCl + 2Na \rightarrow R_3Sn-SnR_3 + 2NaCl \qquad (12-42)$$

Organopoligermanii au o legătură Ge-Ge destul de stabilă ce le conferă o termostabilitate bună. În schimb ei reacționează cu halogenii și agenții oxidanți. Legăturile Sn-Sn și Sb-Sb fiind relativ slabe, organopolistananii şi tetraalchildistibinele sînt compuşi foarte reactivi, legăturile lor mai ales cele Sb-Sb putînd fi uşor scindate de halogeni şi acizi halogenhidrici, iar prin încălzire disproporţionează trecînd în SbR_3 şi Sb metalic:

$$3R_2Sb-SbR_2 \xrightarrow{200^\circ C} 4SbR_3 + 2Sb \qquad (12-43)$$

12.2.14.2. COMPUŞI POLINUCLEARI CICLICI CONŢINÎND LEGĂTURI M-O-M, M-S-M- ŞI M-N-M

Oxizi metalorganici ciclici (organociclometaloxani)

Dintre metalele din grupele principale, germaniul formează ciclotrigermoxani şi ciclotetragermoxani (fig. 12—22). Organociclogermoxanii spre deosebire de germociclosiloxani, nu sînt hidrofobi, unii dintre ai avînd chiar solubilitate bună în apă. Reacţionează uşor sub acţiunea acizilor halogenhidrici, alcoolilor şi anhidridelor acizilor organici, care-i scindează de obicei în derivaţi polinucleari liniari.

Plumboxanii ciclici nu se cunosc. Organociclostanoxanii $(R_2SnO)_n$ se deosebesc net de siloxani şi germoxani, conţinînd structuri polimere de tip policiclic (fig. 12—23).

Sulfurile metalorganice ciclice (organociclometalotiani)

Ge, Sn şi Pb formează trimeri ciclici cu legături M-S-M ce conţin trei atomi metalici alternînd cu trei atomi de sulf (fig. 12—24). Trigermanotianii şi tristanotianii se obţin prin tratarea halogenurilor metalorganice cu Na_2S sau H_2S:

$$3R_2MX_2 + 3Na_2S \rightarrow (R_2MS)_3 + 6NaX \qquad (12-44)$$

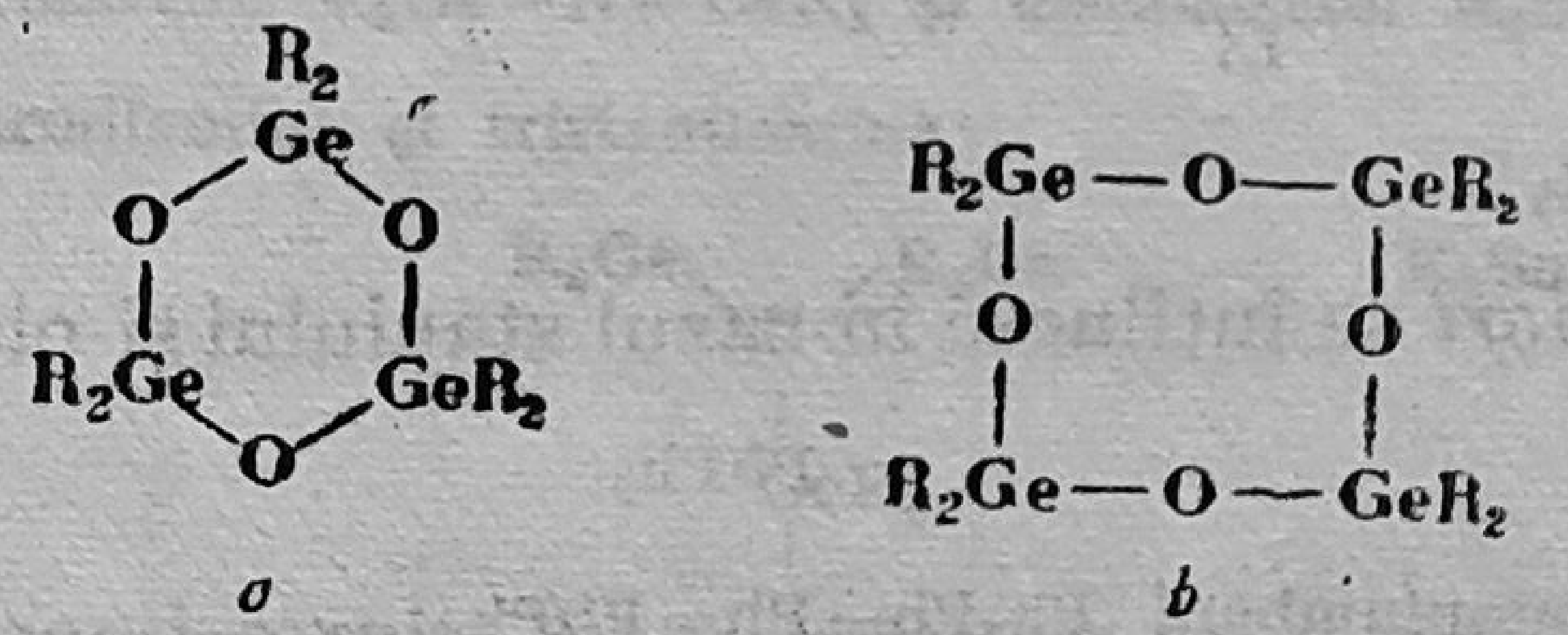


Fig. 12.22 Organociclometaloxani:
a — ciclotrigermoxani;
b — ciclotetragermoxani.

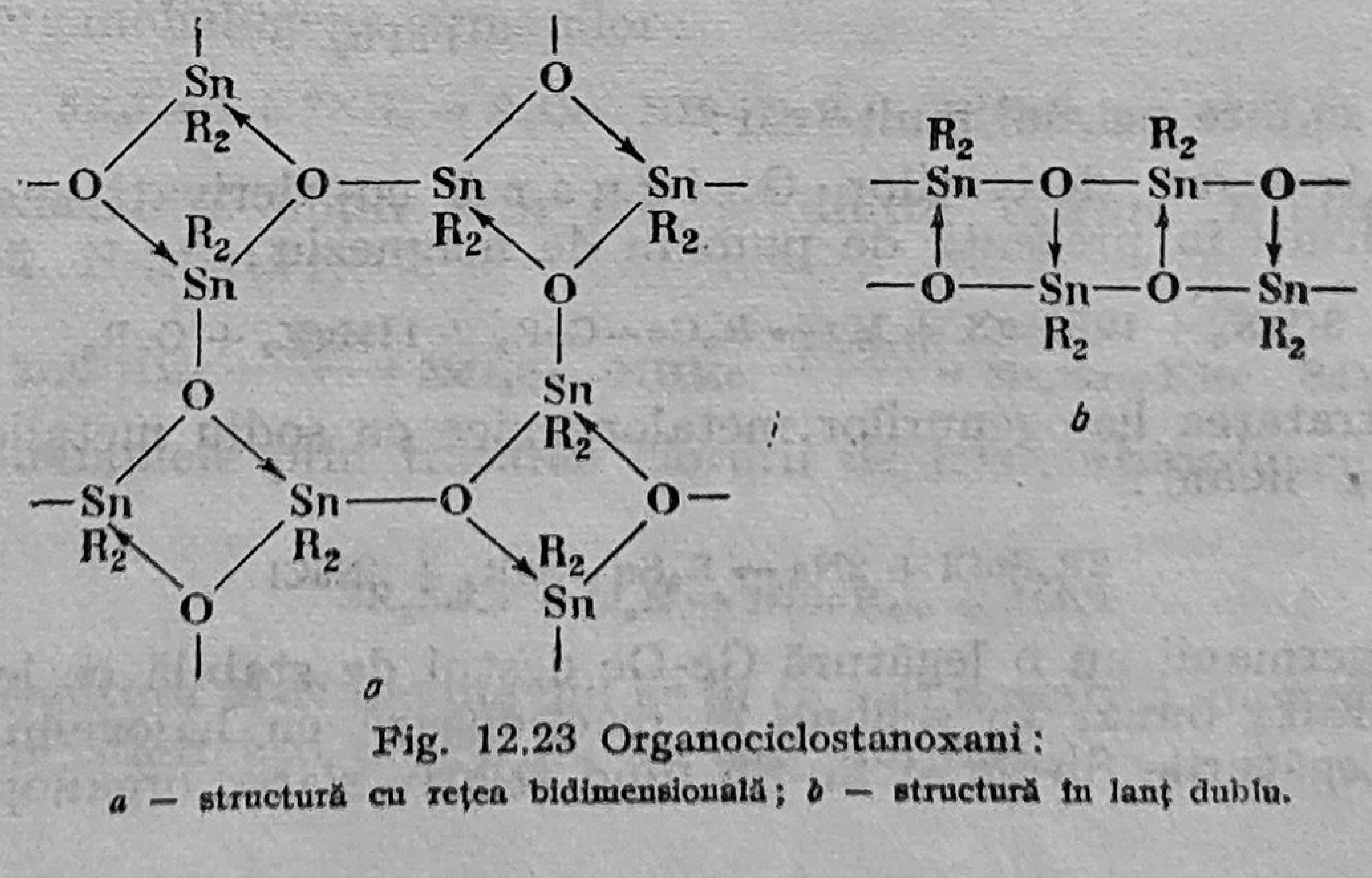


Fig. 12.23 Organociclostanoxani:
a — structură cu reţea bidimensională; *b* — structură în lanţ dublu.

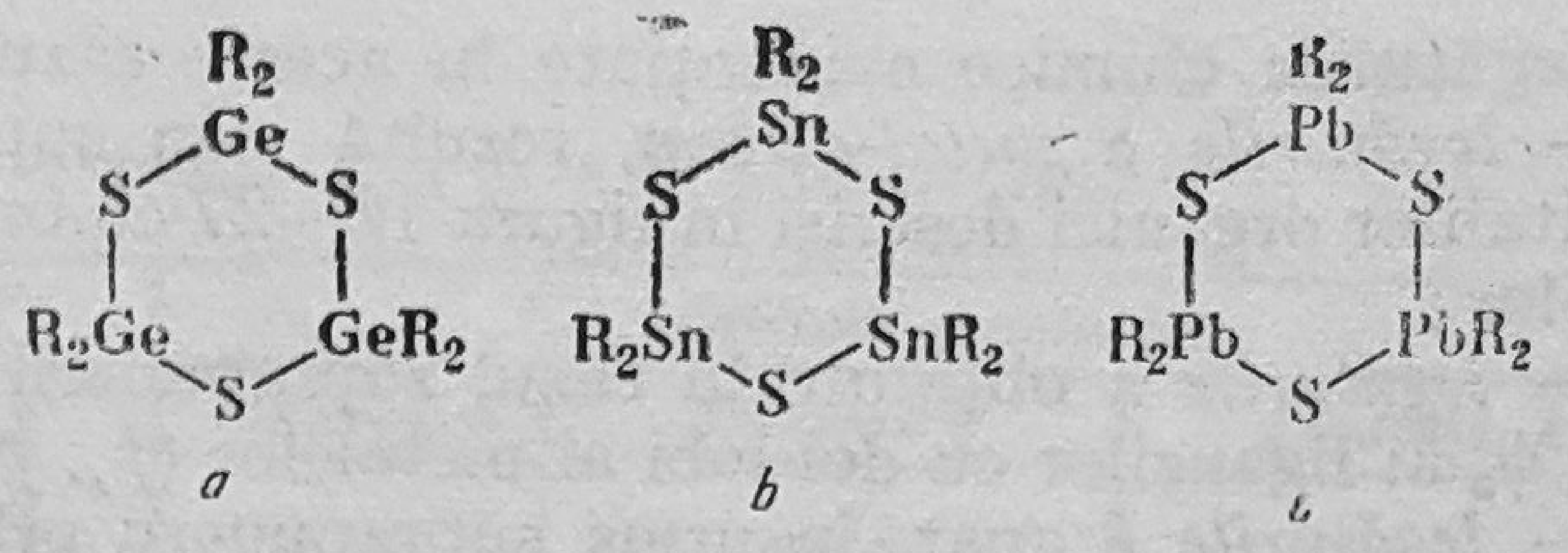


Fig. 12.24 Organociclotiani: *a* — trigermanotiani; *b* — tristanotiani; *c* — triplumbotiani.

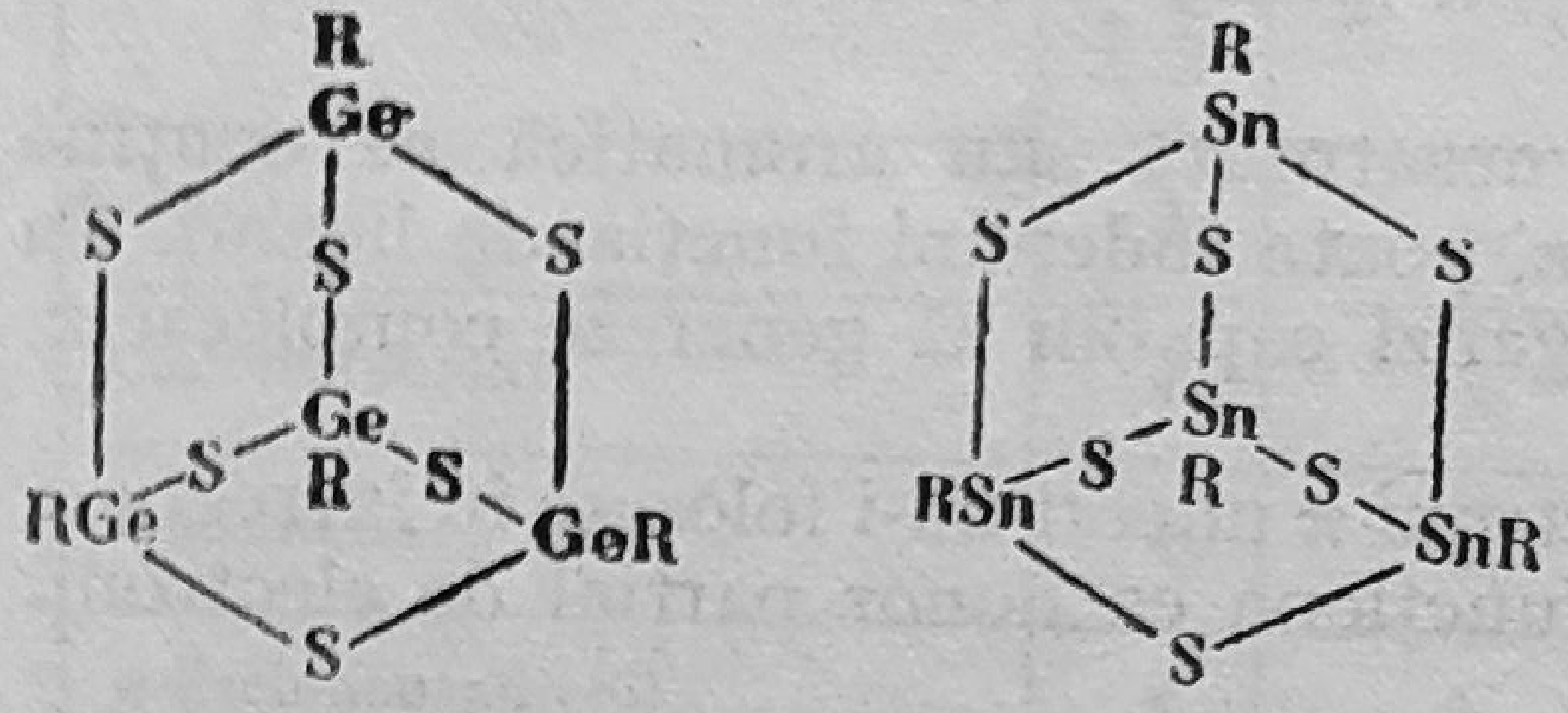


Fig. 12.25 Tetragermanotiani şi tetrastanotiani.

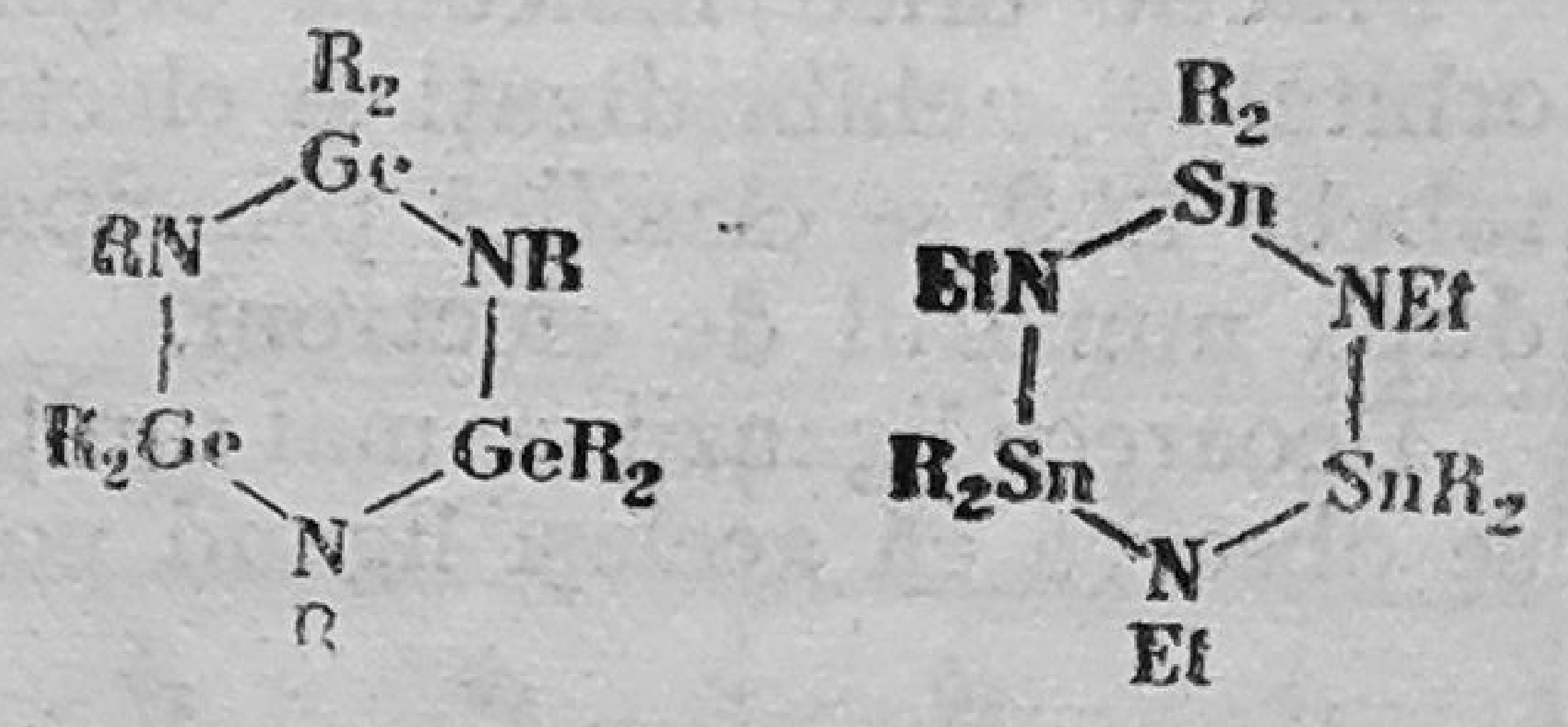


Fig. 12.26 Ciclotrigermazani şi ciclotristanazani.

unde: M = Ge, Sn iar triplumbotianii din acţiunea H_2S asupra diacetatului de difenilplumb:

$$3Ph_2Pb(CH_3COO)_2 + 3H_2S \rightarrow (Ph_2PbS)_3 + 6CH_3COOH \qquad (12-45)$$

Totodată la Ge şi Sn se cunosc şi tetrameri ciclici $(RMS)_4$ cu structură urotropinică (fig. 12—25) a căror sinteză se bazează pe tratarea trihalogenurilor metalorganice cu H_2S sau Na_2S.

Organociclotianii se dovedesc mult mai stabili faţă de apă decît compuşii corespunzători ai siliciului.

Amine metalorganice (organociclometalazani)

Ge şi Sn au posibilitatea de a forma trimeri ciclici $(R_2MNR)_3$ ciclotrigermazani şi ciclotristanazani asemănători cu organociclotianii (fig. 12—26) prin înlocuirea oxigenului cu azotul. Organociclometalazanii sînt foarte sensibili faţă de apă şi se obţin pe baza reacţiilor:

$$3R_2GeCl_2 + 3RNH_2 = (R_2GeNR)_3 + 6HCl \qquad (12-46)$$

$$3R_2Sn(NEt_2)_2 + 3EtNH_2 = (R_2SnNEt)_3 + 6Et_2NH \qquad (12-47)$$

12.3. COMBINAŢIILE METALORGANICE ALE ELEMENTELOR TRANZIŢIONALE

12.3.1. GENERALITĂŢI

Avînd orbitalii $(n - 1)d$ parţial ocupaţi cu electroni, metalele tranziţionale formează combinaţii metalorganice ca urmare a tendinţei de ocupare a orbitalilor *d*, prin acceptare de electroni de la liganzi organici, pînă la realizarea configuraţiei de gaz nobil.

Legăturile chimice evidenţiate în aceste cazuri sînt de tip σ, π sau δ:

— *legăturile σ metal-carbon*, rezultă prin suprapunerea liganzilor ψ_1 ai orbitalilor organici descrişi în figura 12—27 cu orbitalii *ns*, np_z şi d_{z^2} ai metalelor;

— *legăturile π* obţinute în cazul suprapunerii a doi lobi ai orbitalilor ψ_2 sau ψ_3 ai liganzilor cu doi lobi ai metalelor (p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz});

— *legăturile δ* apar, în urma suprapunerii orbitalilor ψ_3 la alil şi ψ_4, ψ_5 în cazul celorlalţi liganzi organici, cu patru lobi ai orbitalilor metalici ($d_{x^2-y^2}$. d_{xy}), (tabela 12.8).

Practic orice moleculă organică nesaturată sau aromatică ce conţine orbitali p_z nehibridizaţi şi electroni π, poate îndeplini funcţia de ligand. În tabela 12.9 se clasifică principalii liganzi capabili să genereze complecşi π, după numărul de electroni.

Deoarece liganzii cu mai mulţi electroni π uneori nu-i folosesc în întregime, se observă că acelaşi ligand poate funcţiona ca donor parţial de electroni.

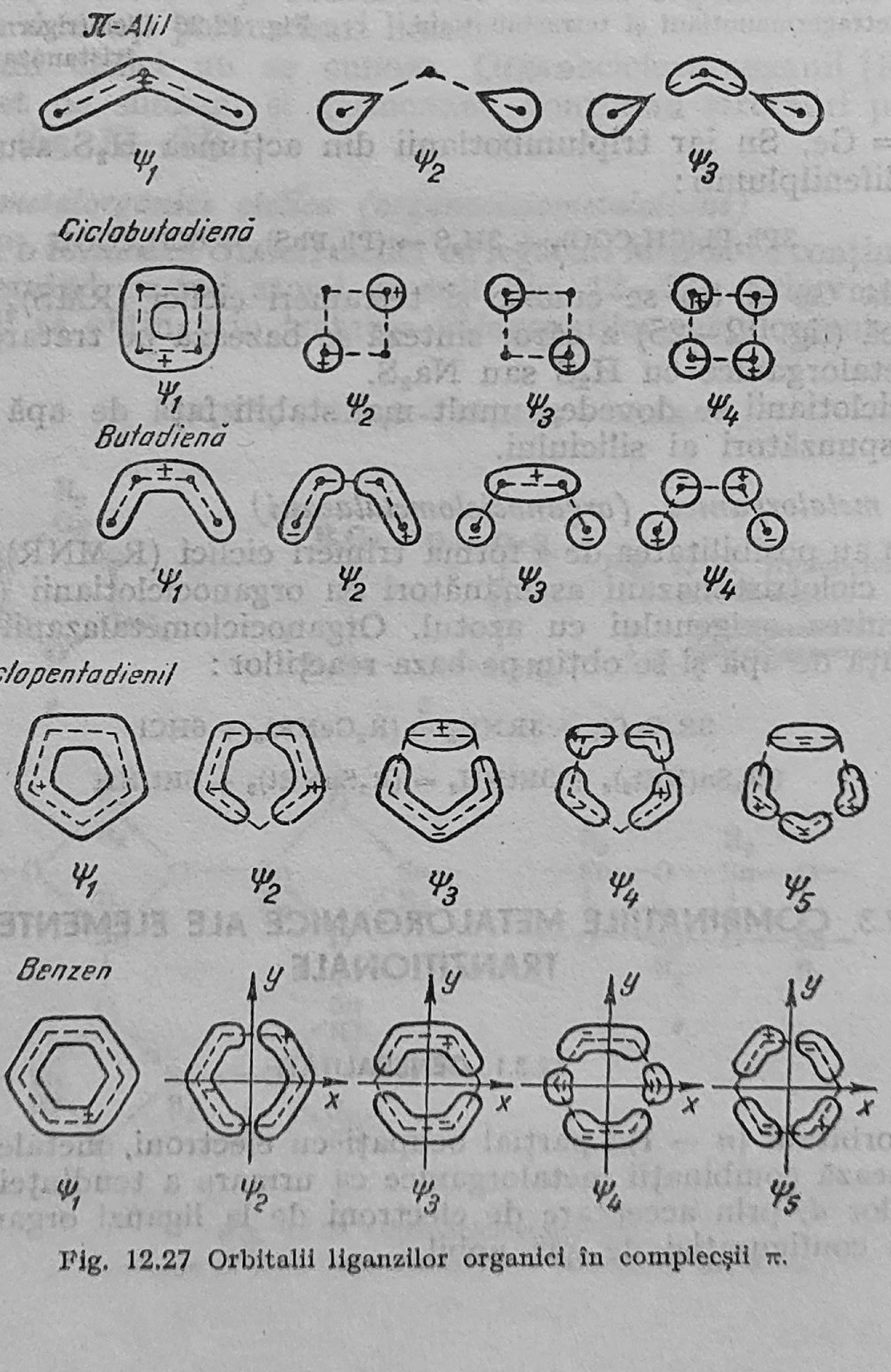

π-Alil
ψ1
ψ2
ψ3
Ciclobutadienă
ψ1
ψ2
ψ3
ψ4
Butadienă
ψ1
ψ2
ψ3
ψ4
Ciclopentadienil
ψ1
ψ2
ψ3
ψ4
ψ5
Benzen
y
x
ψ1
ψ2
ψ3
ψ4
ψ5

Fig. 12.27 Orbitalii liganzilor organici în complecşii π.

Tabela 12-8

Formarea legăturilor σ, π şi δ în metalcarbonili

Ligandul şi numărul electronilor donaţi	*Nr. electroni donori*	*Orbitalii metalului*		
		Legături σ	*Legături π*	*Legături δ*
		ns, np_z, $(n-1)d_{z^2}$	p_x, p_y $(n-1)d_{xz}$ $(n-1)d_{yz}$	$(n-1)d_{xy}$ $(n-1)d_{x^2-y^2}$
π-Alil	3	ψ_1	ψ_2	ψ_3
Ciclobutadienă	4	ψ_1	ψ_2 ψ_3	ψ_4
Butadienă	4	ψ_1	ψ_2 ψ_3	ψ_4
π-Ciclopentadienil	5	ψ_1	ψ_2 ψ_3	ψ_4 ψ_5
Benzen	6	ψ_1	ψ_2 ψ_3	ψ_4 ψ_5

Tabela 12-9

Clasificarea liganzilor ce formează complecşi π după numărul electronilor donaţi

Numărul electronilor donaţi	*Ligandul*	*Numele compuşilor*
2	Monoxid de carbon CO; Olefine neconjugate; (etilena C_2H_4, ...).	Metalcarbonili Complecşi π-olefinici
3	Grupa π-alil (π-C_3H_5)	Complecşi π-alilici
4	Ciclobutadiena (π-C_4H_4) Butadiena (π-C_4H_6) Ciclopentadiena (π-C_5H_6) Hexadiena-1,3 (π-C_6H_8)	Complecşi π-ciclobutadienici Complecşi π-butadienici Complecşi π-ciclopentadienici Complecşi π-ciclohexadienici
5	Ciclopentadienil (π-C_5H_5) Ciclohexadienil (π-C_6H_7) Carborani $(B_9C_2H_{11})^{2-}$	Complecşi π-ciclopentadienilici Complecşi π-ciclohexadienilici Complecşi π-carboranici
6	Benzenul (C_6H_6) Borazolul $(MeBNMe)_3$	Complecşi π-bisbenzenici Complecşi π-hexametilborazolici
7	Gruparea tropiliu (π-C_7H_7) Gruparea ciclooctatrienil (C_8H_9)	Complecşi π-tropiliu Complecşi π-ciclooctatrienilici
8	Ciclooctatetraena (C_8H_8)	Complecşi π-ciclooctatetraenici

De exemplu ciclopentadienilul (π-C_5H_5) poate funcţiona ca donor de 5, 4, 3 sau 2 electroni.

În cazul complecşilor π cu liganzi donori de 5—8 electroni, apare tendinţa formării de complecşi cu structură tip „sandwich" în care atomul metalic se află dispus între două cicluri plane orientate paralel sau unghiular.

12.3.2. COMPUŞI CU LIGANZI DONORI DE DOI ELECTRONI

Dintre compuşii cu liganzi donori de doi electroni, cei mai importanţi sînt: metalcarbonilii (trataţi în cap. 11.16) şi complecşii π-olefinici.

Olefinele cu legături duble C=C cum este etilena, formează cu metalele tranziţionale combinaţii complexe π, în care olefina este aşezată perpendicular pe planul ecuatorial ocupînd una sau mai multe poziţii coordinative, cum este ilustrat în figura 12—28, în cazul complexului de platină: $K[PtCl_3(C_2H_4)]$. În complecşii olefinici, electronii din orbitalul π al dublei legături sînt donaţi unuia din orbitalii vacanţi ai metalului. Prin aceasta se realizează o legătură de tip σ şi totodată se produce o donare inversă de electroni de la un orbital *d* ocupat al metalului spre orbitalul de antilegătură π^* al olefinei nesaturate, cu formarea de legături π (fig. 12—29).

Dacă monoolefinele pot îndeplini funcţia de liganzi monodentaţi, ocupînd o singură poziţie coordinativă la metal, poliolefinele cu legături duble neconjugate (izolate), deoarece fiecare legătură dublă C=C poate funcţiona ca donor-acceptor independent, pot fi utilizate ca liganzi polidentaţi (bi-, tri-, ...) sau ca punţi, deci ca liganzi polimonodentaţi (fig. 12—30).

Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Cu şi Ag formează complecşi π cu olefinele π-monodentate, dintre care cei mai cunoscuţi sînt cei olefincarbonilici de tipul: $[(olefin)\,M(CO)_5]$ şi $[(olefin)_2M(CO)_4]$.

Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag şi Au generează complecşi π cu olefinele bidentate, cum sînt cei din figura 12—31.

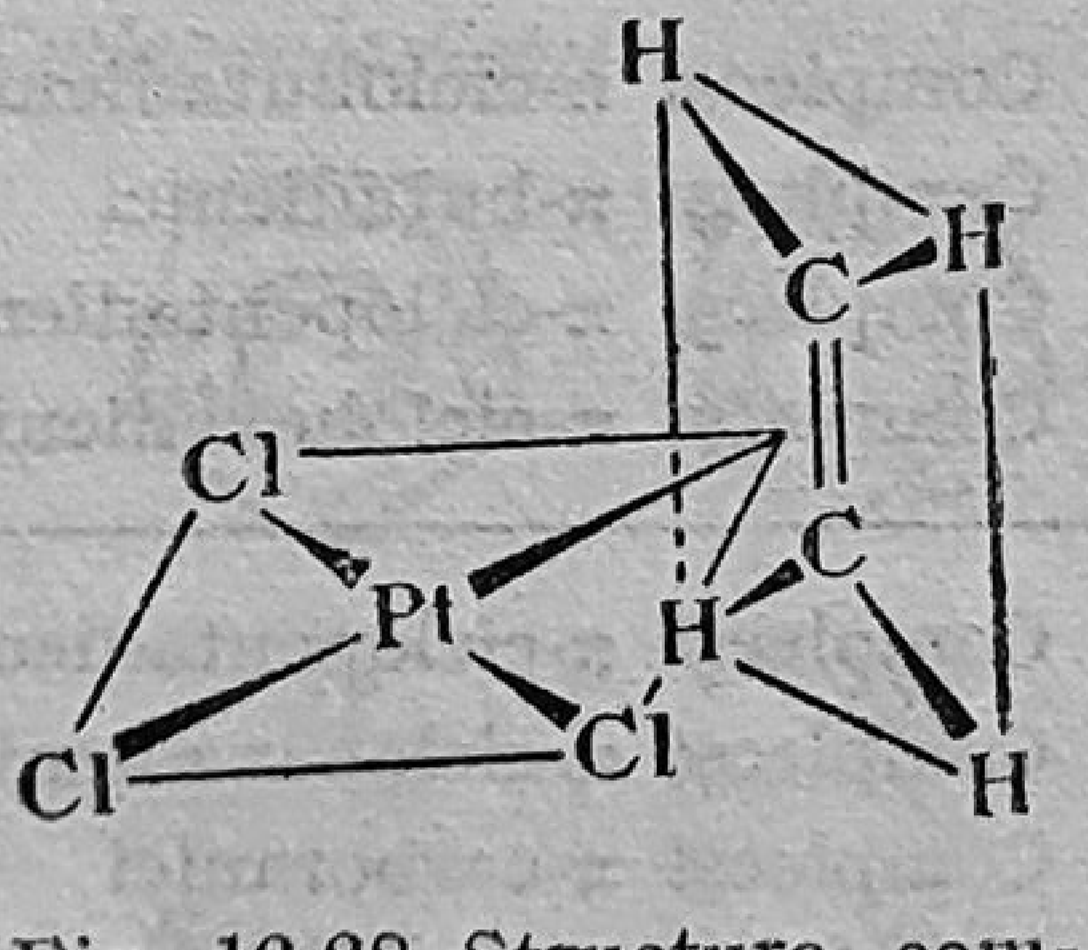


Fig. 12.28 Structura complexului de platină cu etilena: $K[PtCl_3(C_2H_4)]$.

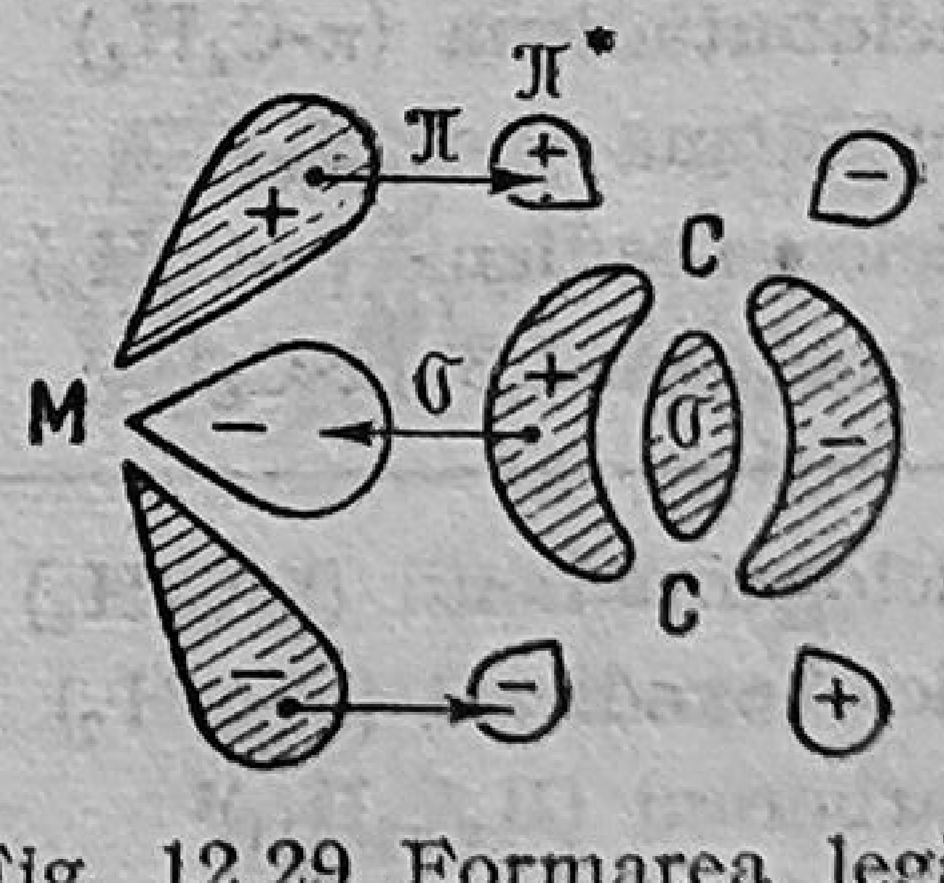


Fig. 12.29 Formarea legăturilor metal—etilenă.

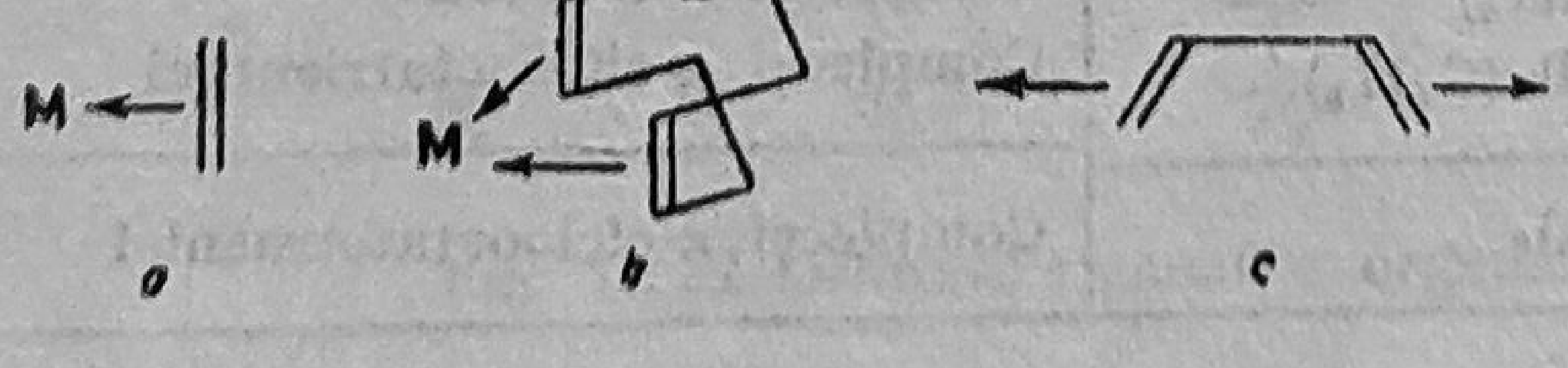


Fig. 12.30 Liganzi olefinici: *a* — monodentaţi; *b* — bidentaţi; *c* — dublu monodentaţi (punte).

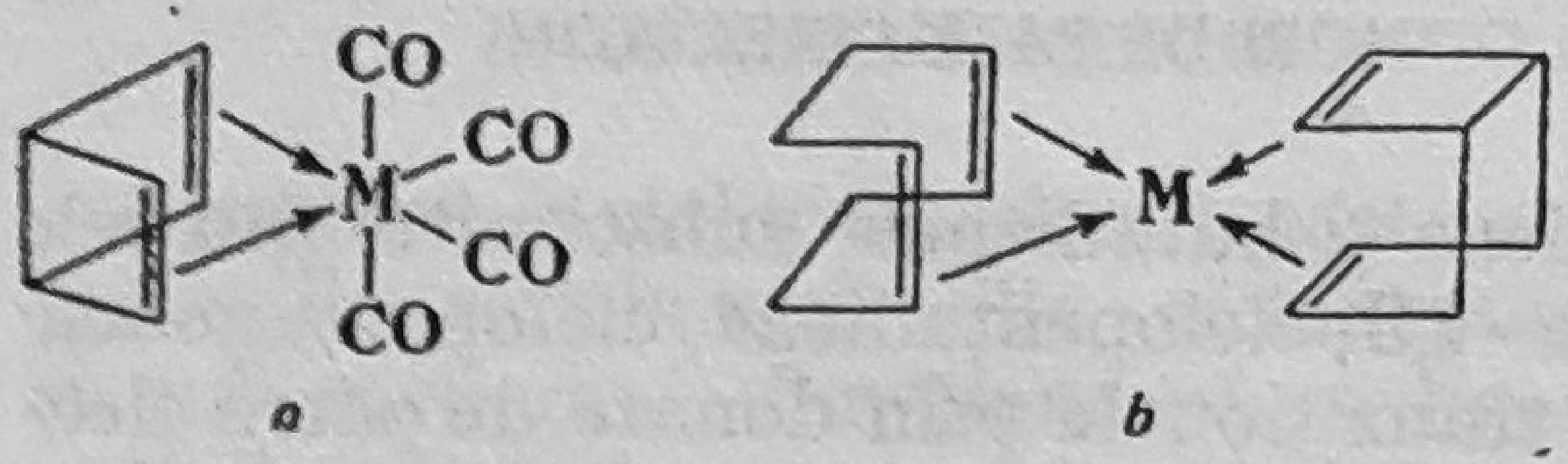


Fig. 12.31 Complecşi π cu olefinele bidentate: a — complecşi cu hexametilbenzenul Dewar; b — complecşi cu ciclooctadiena-1,5.

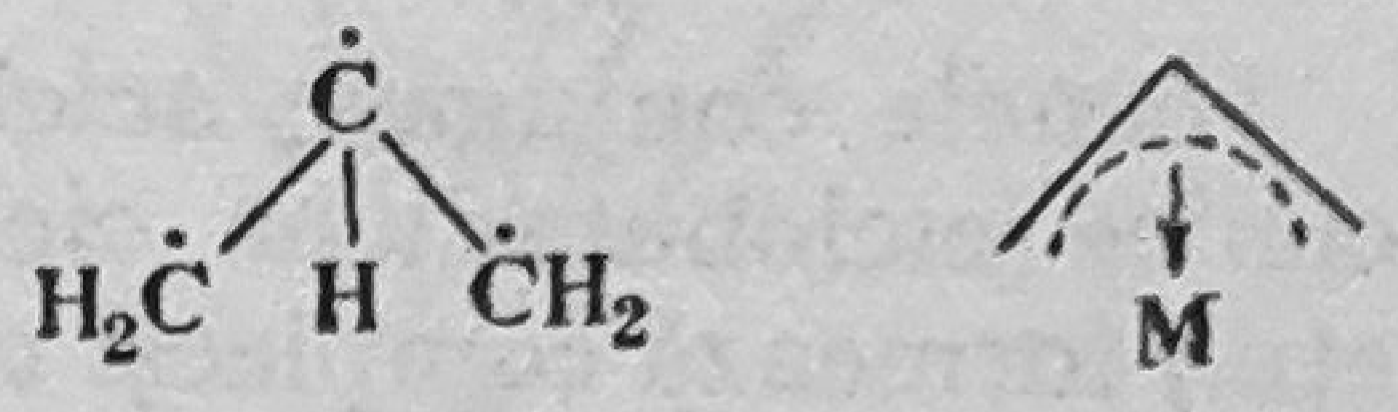


Fig. 12.32 Gruparea π-alilică şi legătura π-alil.

Complecşii π-olefinici se obţin prin adiţia olefinei la halogenura unui metal tranziţional, prin substituirea monoxidului de carbon la metalcarbonili sau prin reducerea metalului în prezenţa olefinei şi a unui ligand.

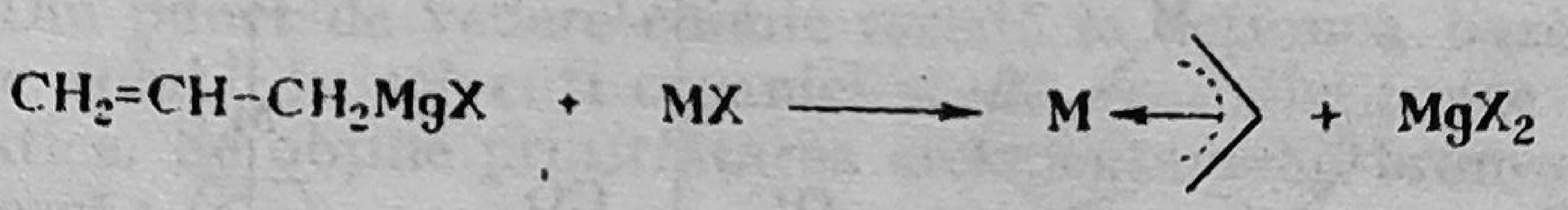
12.3.3. COMPUŞI CU LIGANZI DONORI DE TREI ELECTRONI

Cei mai importanţi complecşi conţinînd liganzi donori de trei electroni sînt complecşii π-alilici. Gruparea π-alilică fiind o succesiune de trei atomi de carbon, dispune pentru fiecare atom de carbon de cîte un electron π în formarea de legături metal-ligand (fig. 12—32).

Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir şi Pt constituie mai ales complecşi π-alilici în forma alil veritabilă de tipul celor din figura 12—33.

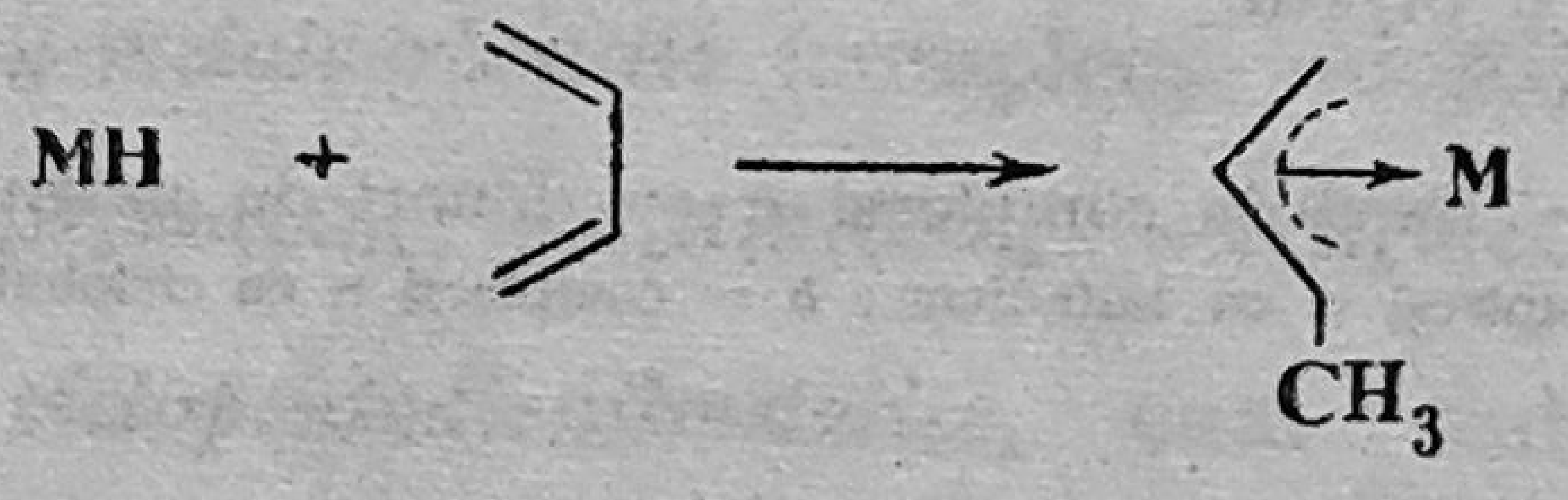
Complecşii π-alilici se sintetizează pe mai multe căi dintre care amintim:

— reacţia dintre compuşii Grignard alilici cu halogenurile metalice:

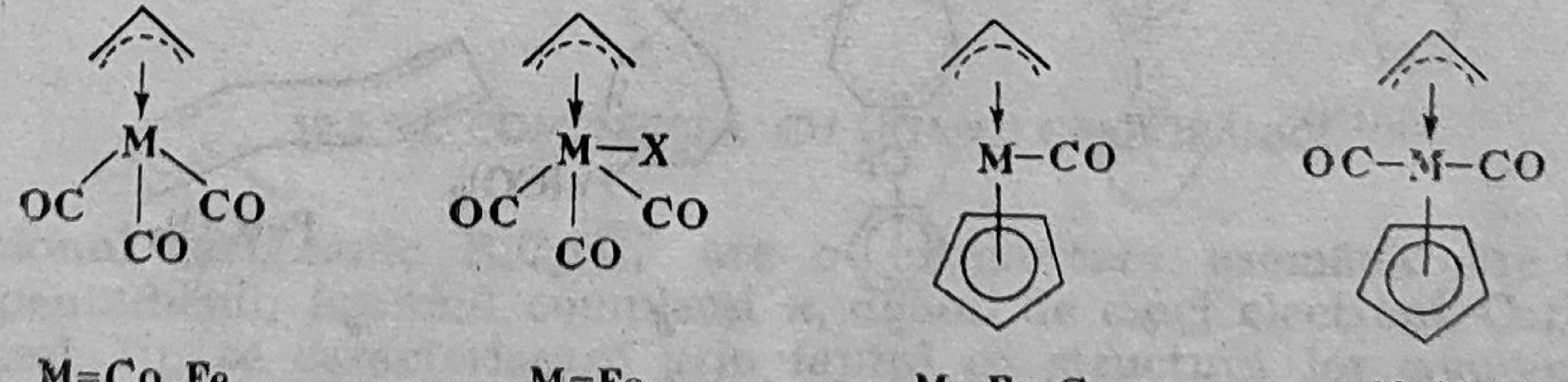


$$CH_2{=}CH{-}CH_2MgX + MX \longrightarrow M + MgX_2 \qquad (12-48)$$

— adiţia unei hidruri de metal tranziţional la o dienă:



$$MH + \longrightarrow M \; CH_3 \qquad (12-49)$$



M=Co,Fe M=Fe M=Fe,Cr M=Mo

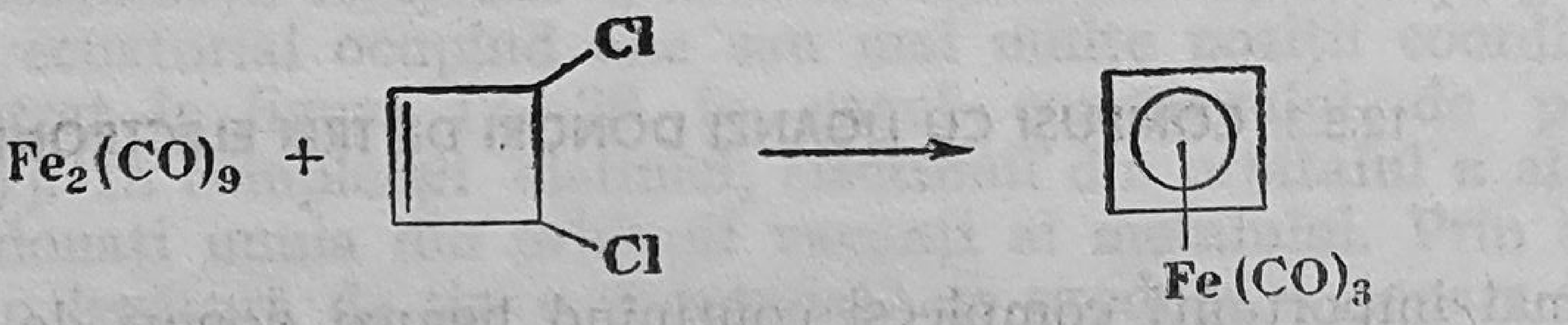
Fig. 12.33 Tipurile de complecşi π-alilici.

12.3.4. COMPUŞI CU LIGANZI DONORI DE PATRU ELECTRONI

Dienele conjugate aciclice (butadiena şi butadienele substituite) sau cele ciclice (ciclobutadiena, ciclohexadiena -1,3; ciclopentadiena, ciclopentanonele etc.) formează complecşi cu metalele tranziţionale prin donare de patru electroni π, în unele cazuri adoptînd o structură de tip „sandwich" (fig. 12—34).

V, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt generează complecşi π cu butadiena de tipul celor prezentaţi în figura 12—30 *a*. Ei se obţin prin reacţia dintre metalcarbonili şi butadienă, uneori sub acţiunea radiaţiilor ultraviolete.

Nb, Mo, W, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Pt dau complecşi π cu ciclobutadienele de tipul celor din figura 12—30 *b*. Numeroase procedee de sinteză, tratează metalcarbonili cu 1,2-diclorciclobutenă -3,4,de exemplu:



(12—50)

În figura 12—35 se arată şi alte exemple de complecşi din această grupă cum sînt cei cu ciclopentadiena (π-C_5H_6) Fe (CO)$_3$, cu ciclohexadiena-1,3 de tipul (π-C_6H_6)M (π-C_6H_8) ; M = Fe, Ru, Os ; cei cu cicloheptadiena-1,3, de exemplu (π-C_7H_7)Cr(π-C_7H_{10}), cei cu cicloheptatriena-1,3,5 de exemplu (π-C_7H_{10})Fe(CO)$_3$ sau complecşii cu ciclooctatetraena, de exemplu (C_8H_8) Fe(CO)$_3$.

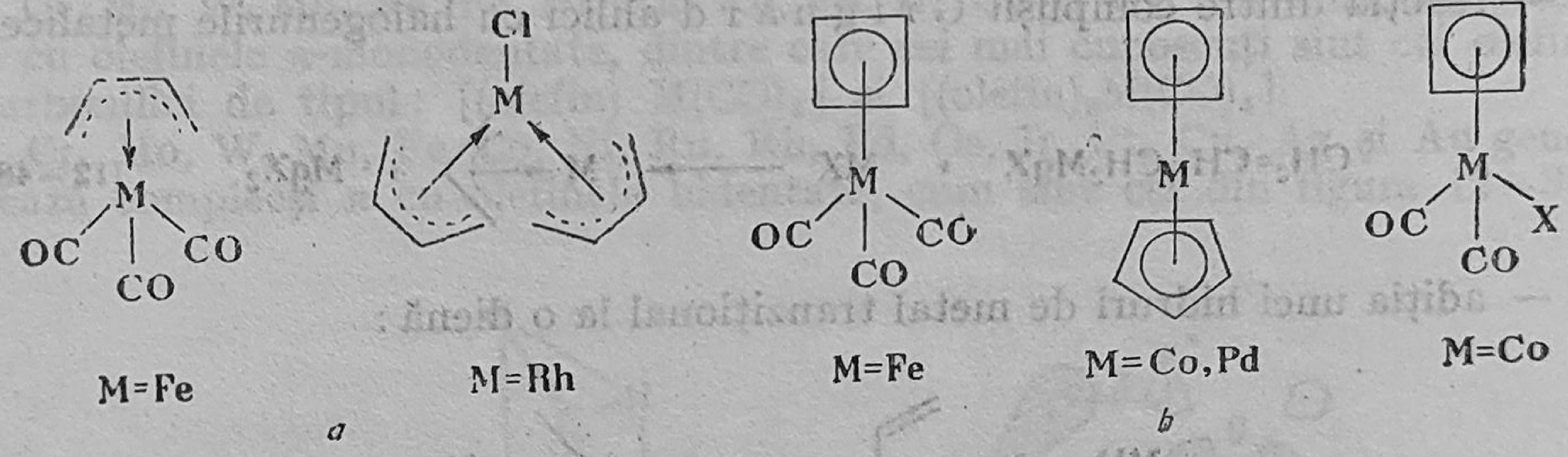


Fig. 12.34 Tipuri de complecşi π cu donori de patru electroni:
a — complecşi π cu butadiena; *b* — complecşi π cu ciclobutadiena.

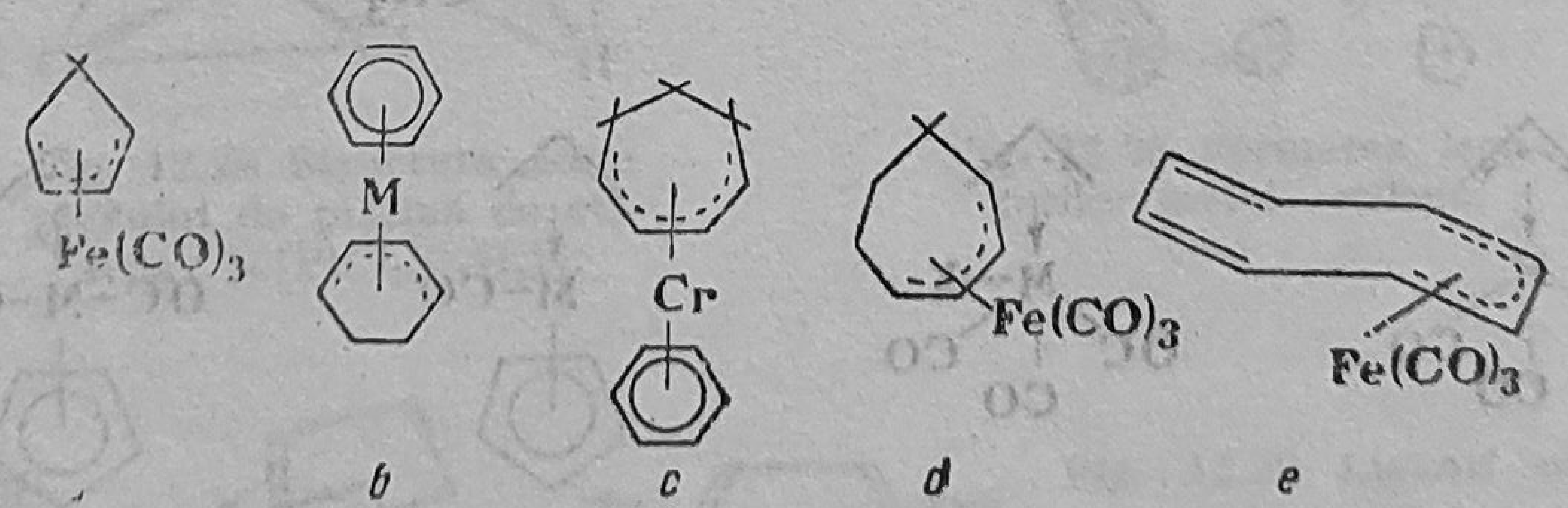


Fig. 12.35 Complecşi π cu:
a — ciclopentadiena; *b* — ciclohexadiena; *c* — cicloheptadiena; *d* — ciclohexatriena; *e* — ciclooctatetraena.

12.3.5. COMPUŞI CU LIGANZI DONORI DE CINCI ELECTRONI

Gruparea π-ciclopentadienil, sistemele pentadienilic, ciclohexadienilic, cicloheptadienilic şi unii carborani, funcţionează ca liganzi donori de cinci electroni π formînd cu metalele tranziţionale complecşi π. Dintre aceştia, cei mai importanţi sînt complecşii π-ciclopentadienilici şi complecşii π cu liganzi carboranici.

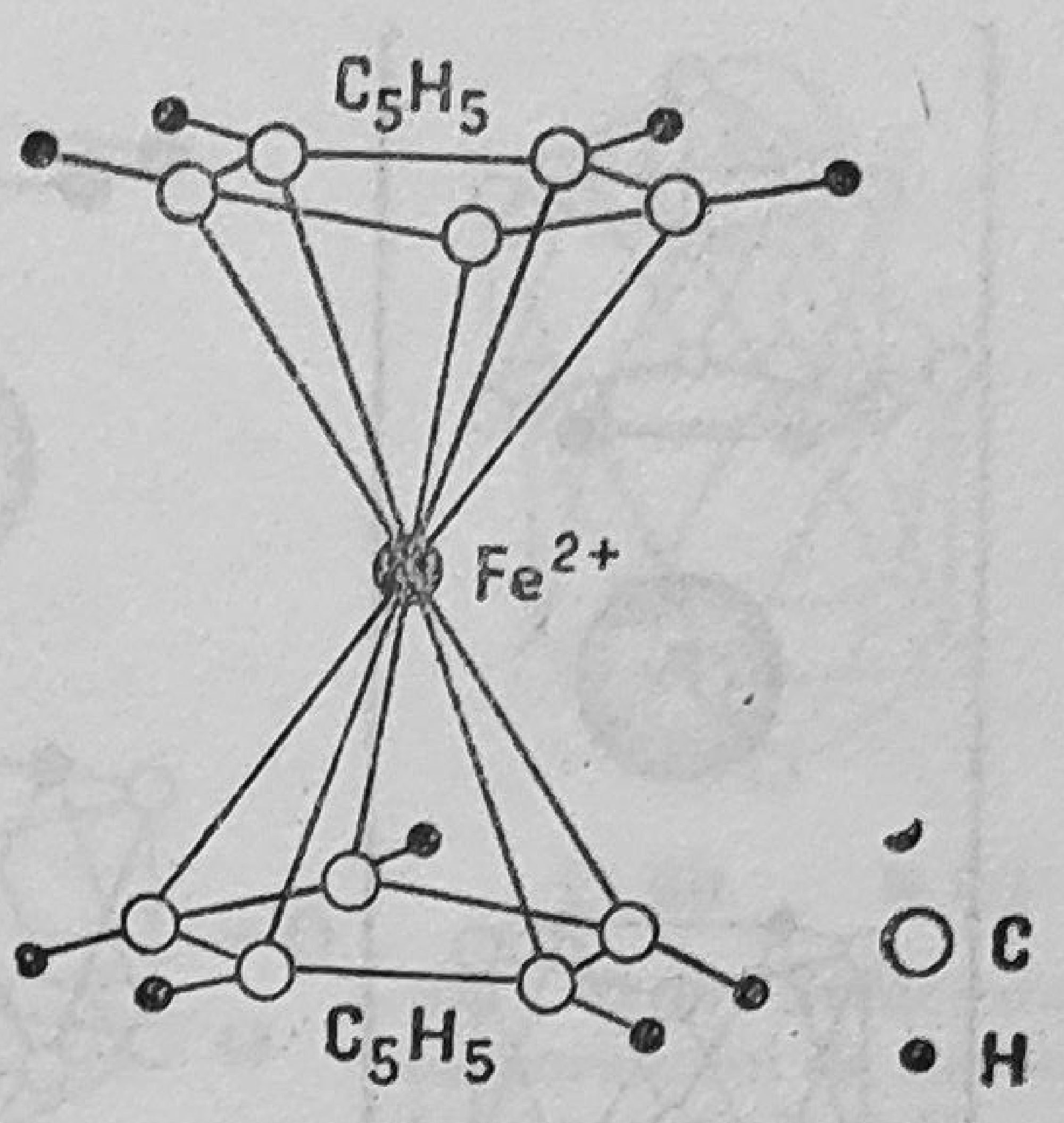


Fig. 12.36 Structura complexului bis(ciclopentadienil)fier : $Fe(\pi\text{-}C_5H_5)_2$.

12.3.5.1. COMPLECŞI π-CICLOPENTADIENILICI

Toate metalele tranziţionale cu excepţia Ag, Au şi a celor din subgrupa Zn, generează complecşi π-ciclopentadienilici şi anume :

— *diciclopentadienil-metale* de tipul $M(\pi\text{-}C_5H_5)_2$ cu structură de tip ,,sandwich" în care atomul metalic se găseşte între două cicluri de cinci atomi de carbon, aşa cum se constată în figura 12—36 în cazul ferocenului $Fe(\pi\text{-}C_5H_5)_2$. Aceste planuri pot fi orientate unghiular sau paralel, în fiecare, cei cinci electroni π găsindu-se delocalizaţi pe întreg ciclul. Structuri similare se întîlnesc la $Ti(\pi\text{-}C_5H_5)_2$; $V(\pi\text{-}C_5H_5)_2$; $Mn(\pi\text{-}C_5H_5)_2$; $Cr(\pi\text{-}C_5H_5)_2$; $Co(\pi\text{-}C_5H_5)_2$; $Ni(\pi\text{-}C_5H_5)_2$. Compuşii de Ru şi Os sînt similari cu deosebirea că cele două cicluri plane şi paralele coincid ca poziţie, nefiind răsucite, ca în cazul celor de mai sus.

Dintre ei, cel mai important este diciclopentadienil fierul, denumit şi ferocen, substanţă cristalină, galbenă-portocalie cu *p.t.* = 173°C şi *p.f.* = 249°C, foarte stabil, putînd fi încălzit fără descompunere pînă la 470°C. Din punct de vedere chimic rezistă la acţiunea bazelor, acizilor diluaţi, este solubil în solvenţi organici şi dă reacţiile tipice hidrocarburilor aromatice. Se obţine prin tratarea ciclopentadienil-brom-magneziu cu clorură feroasă :

$$2C_5H_5MgBr + FeCl_2 = (C_5H_5)_2Fe + 2MgBrCl \qquad (12-51)$$

— *ciclopentadienil-metalcarbonilii* (complecşi micşti), de exemplu :

$$\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_3;\ \ \pi\text{-}C_5H_5Re(CO)_3;\ \ \pi\text{-}C_5H_5V(CO)_4;$$

— *halogenurile ciclopentadienilmetalice*, cum sînt : $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ $(\pi\text{-}C_5H_5)_2VCl_2$, etc.

12.3.5.2. COMPLECŞI π CU LIGANZI CARBORANICI

Anionul carboranic $B_9C_2H_{11}^{2-}$ are o comportare asemănătoare ionului ciclopentadienil, formînd complecşi π, donori de cinci electroni. Carboranii de acest tip se caracterizează prin faptul că structura lor comportă doi atomi de carbon.

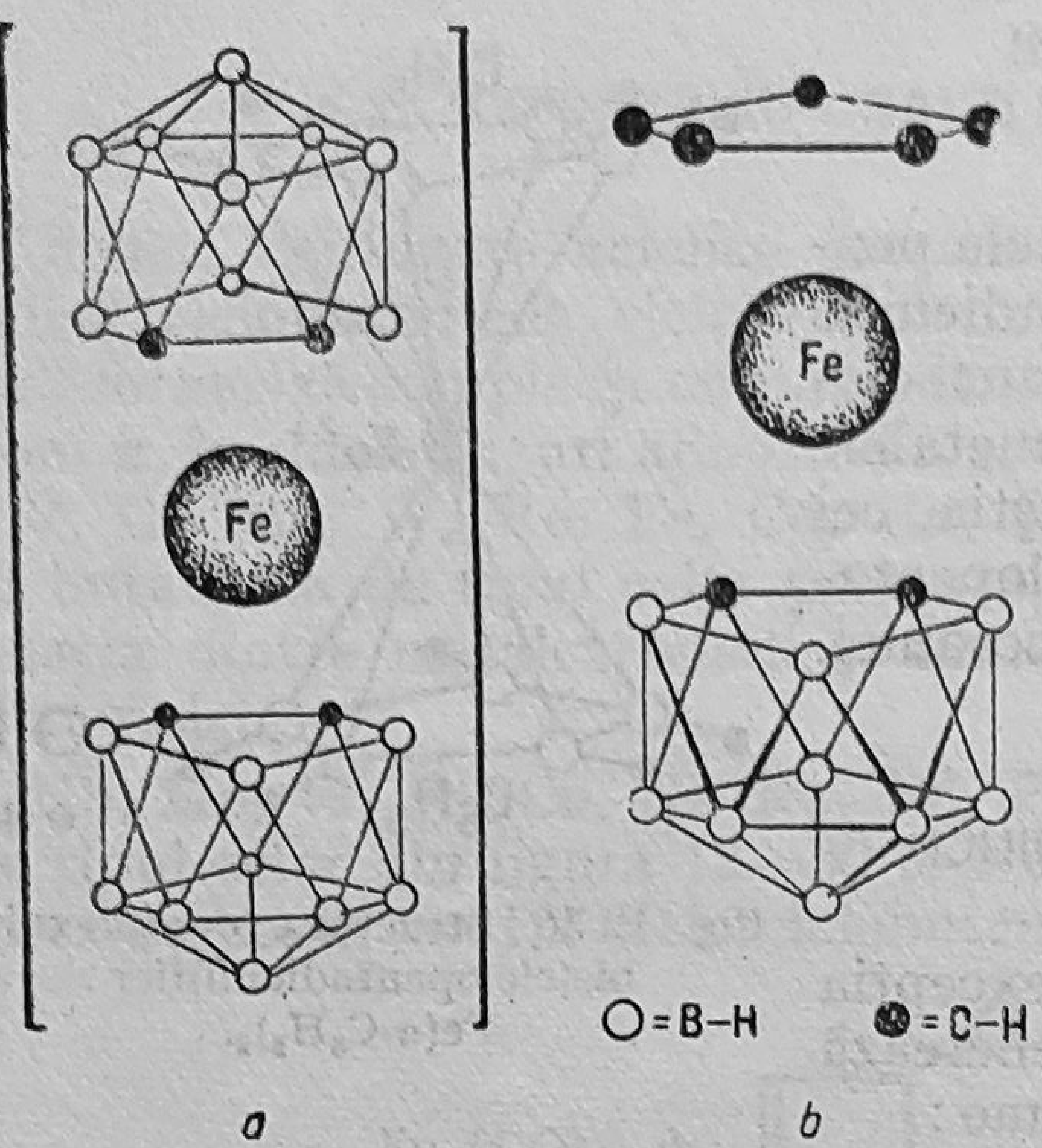


Fig. 12.37 Structura carboranilor de Fe de tipul:
a — $[\pi\text{-}(3)\text{-}1,2\text{-}B_9C_2H_{11}]_2Fe^-$;
b — $[\pi\text{-}(3)\text{-}1,2\text{-}B_9C_2H_{11}]Fe(\pi\text{-}C_5H_5)$.

În figura 12—37 se dă structura carboranilor de fier de tipul:

$$[\pi\text{-}(3)\text{-}1,2\text{-}B_9C_2H_{11}]_2Fe^- \quad \text{şi}$$

$$(\pi\text{-}(3)\text{-}1,2\text{-}B_9C_2H_{11})Fe(\pi\text{-}C_5H_5).$$

Astfel de compuşi pot fi sintetizaţi în cazul Co, Ni, Cr, Mo, W, Cu, Au, Pt, Mn, Re şi Pd. Uneori carboranii analogi conţin acelaşi metal în diverse stări de oxidare, ca de exemplu: $(B_9C_2H_{11})_2Ni^{2-}$; $(B_9C_2H_{11})_2Ni^-$ şi $(B_9C_2H_{11})_2Ni$, în care nichelul se găseşte în stările de oxidare (II), (III) şi (IV). Recent s-a preparat un nou carboran de cobalt interesant, de tipul:

$$(B_9C_2H_{11})Co(C_8C_2H_{10})Co(B_9C_2H_{11})^{2-},$$

a cărui structură este dată în figura 12—38. Tot la cobalt s-au mai sintetizat complecşi π de tipul $(\pi\text{-}1,6\text{-}B_7C_2H_9)_2Co^-$ ce prezintă doi izomeri, a căror structură este redată în figura 12—39.

La mangan se cunosc complecşi cu legături π avînd structură de icosaedru sau de antiprismă, în cazul:

$$1\text{-}[Mn(CO)_5]\text{-}10\text{-}CH_3\text{-}1,10\text{-}(\pi\text{-}B_8C_2H_8)$$

reprezentat în figura 12—40.

În figura 12—41 se prezintă derivaţii cu staniu de tipul: $SnB_9C_2H_{11}$.

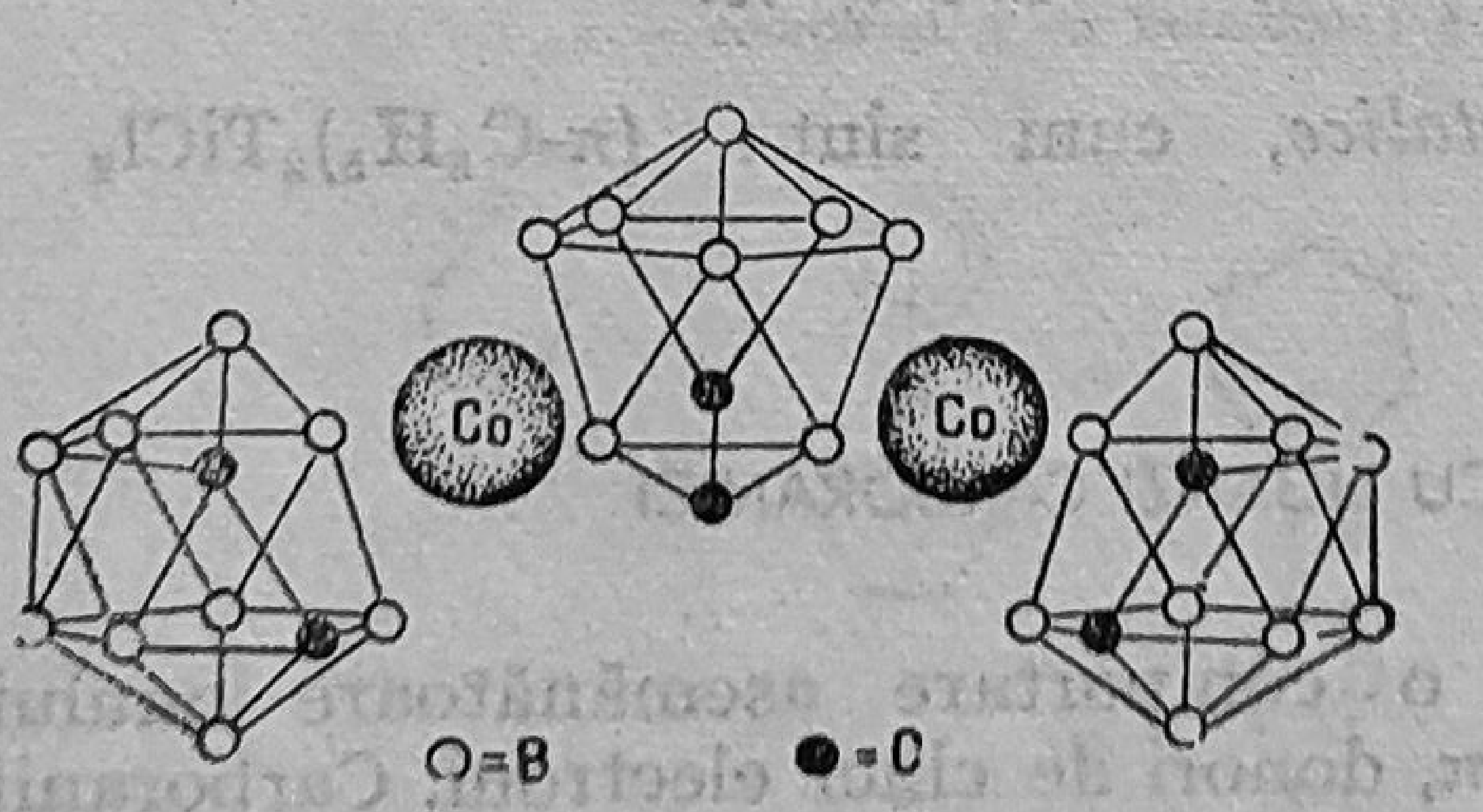


Fig. 12.38 Structura carboranilor de Co de tipul: $(B_9C_2H_{11})Co(B_8C_2H_{10})Co(B_9C_2H_{11})^{2-}$.

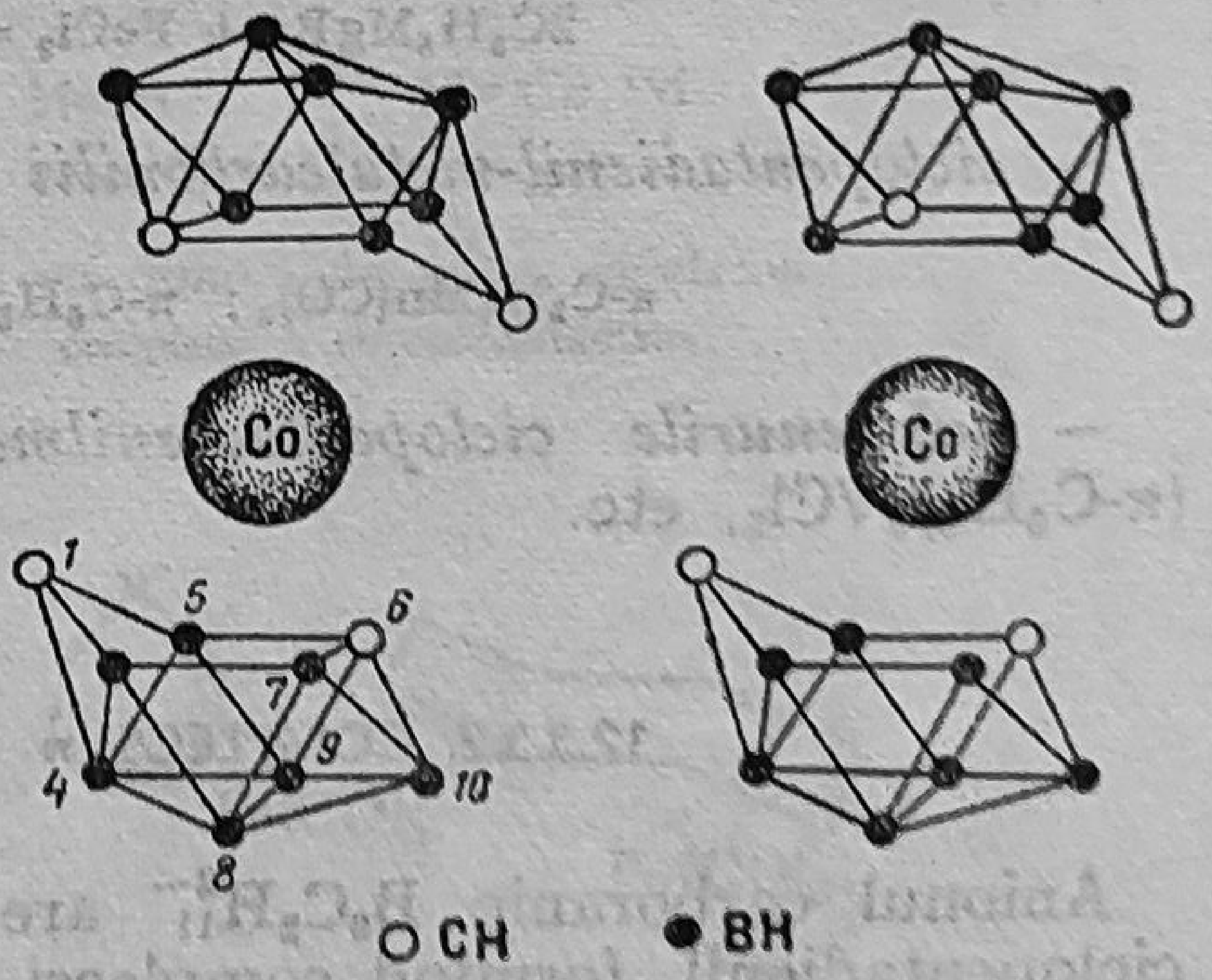


Fig. 12.39 Structura izomerilor ionului: $(\pi\text{-}1,6\text{-}B_7C_2H_9)_2Co^-$.

12.3.6. COMPUȘI CU LIGANZI DONORI DE ȘASE ELECTRONI

O serie de liganzi printre care se află benzenul, cicloheptatriena, ciclooctatriena și ciclooctatetraena, donori de șase electroni, se utilizează la sinteza complecșilor π, în special cu metalele tranziționale din subgrupele cromului, manganului și din familia fierului. De mult interes se bucură complecșii din această serie cu benzenul, ai Zr, V, Ta, Cr, Mo, W, Tc, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir cu structură de tip „sandwich", de tipul $M(\pi\text{-}C_6H_6)_2$, $M(\pi\text{-}C_5H_5)(\pi\text{-}C_6H_6)$ sau $(\pi\text{-}C_6H_6)M(CO)_3$.

În figura 12—42 se dă structura $Cr(\pi\text{-}C_6H_6)_2$ în care atomul de crom se află situat între două cicluri benzenice. În cadrul acestor derivați, cei șase electroni π se găsesc delocalizați pe întreg ciclul.

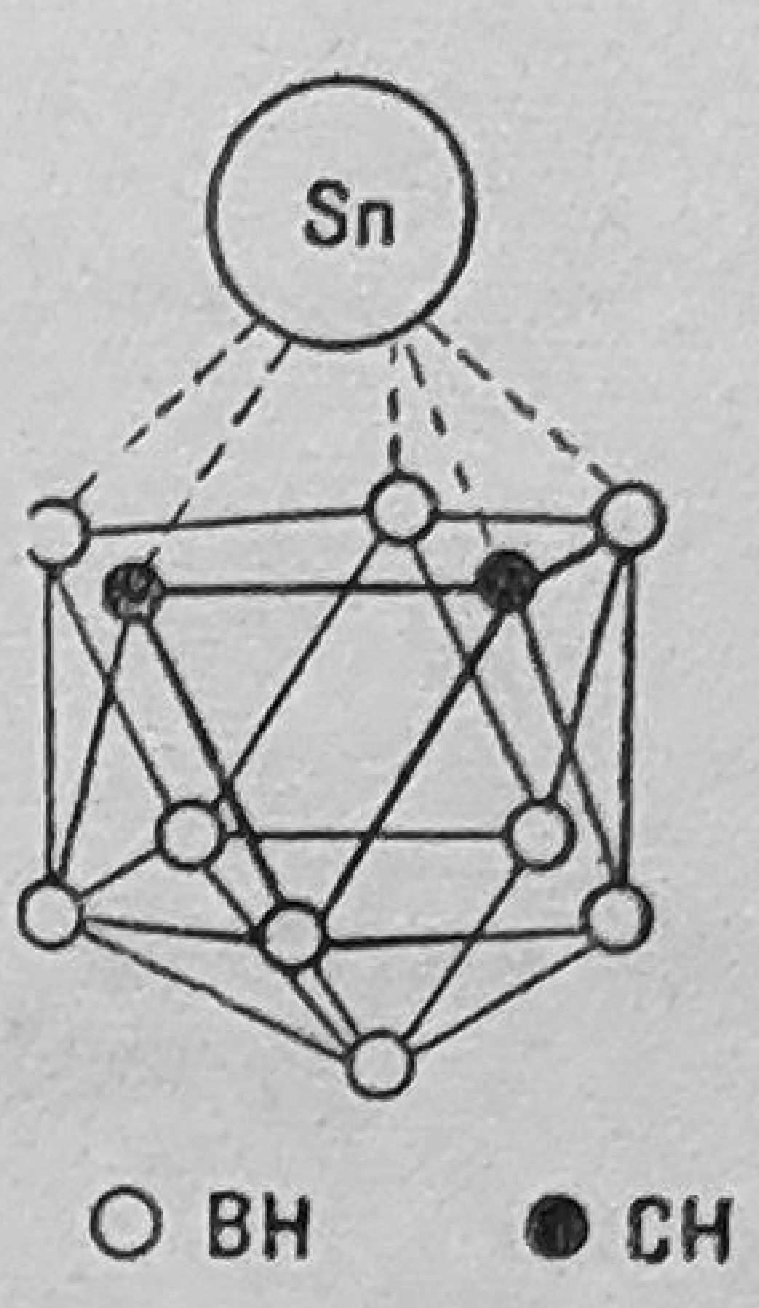


Fig. 12.41 Structura carboranului de Sn de forma : $SnB_9C_2H_{11}$.

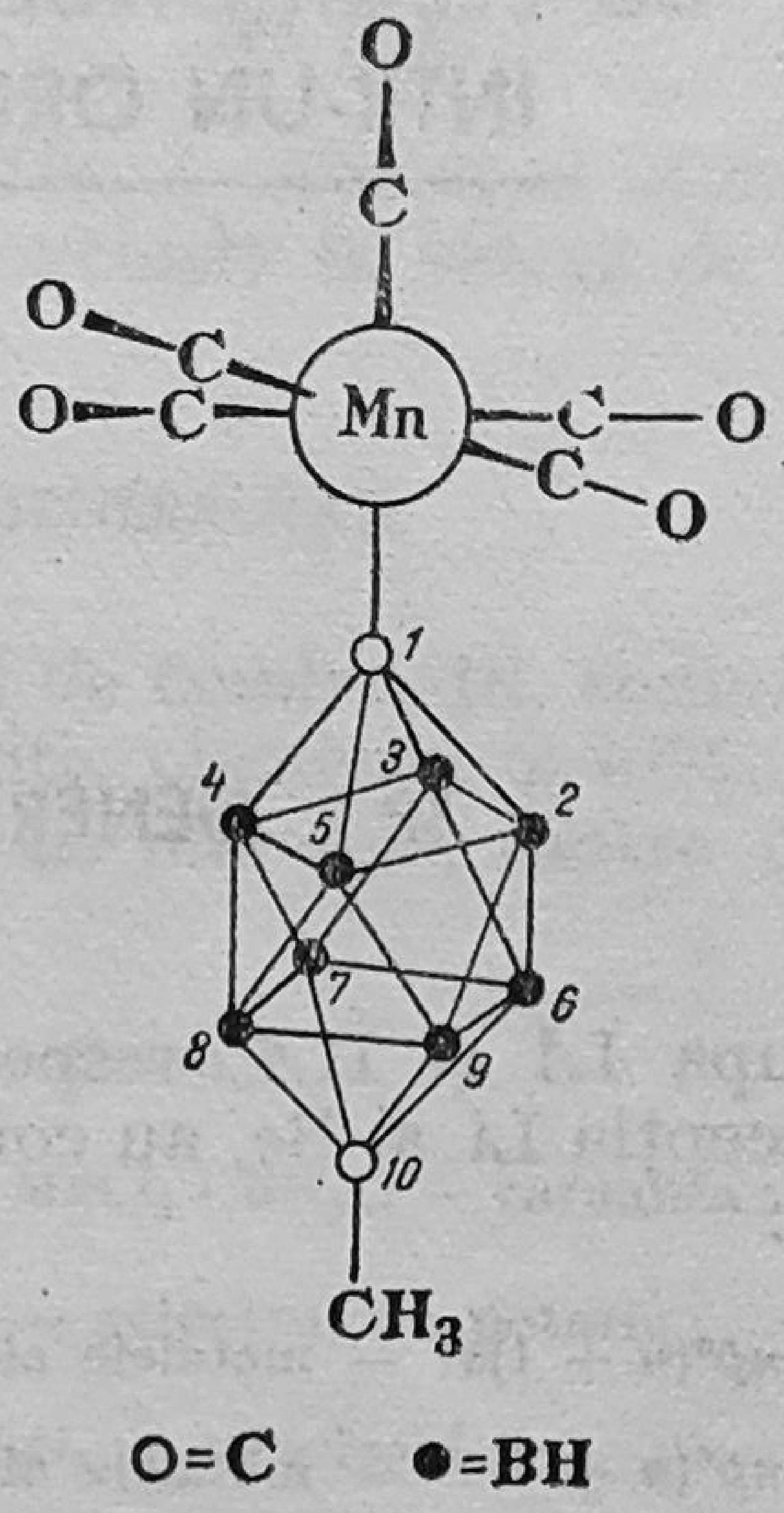


Fig. 12.40 Structura carboranului de Mn de forma: $1\text{-}[Mn(CO)_5]\text{-}10\text{-}CH_3\text{-}1,10$ $(\pi\text{-}B_8C_2H_8)$

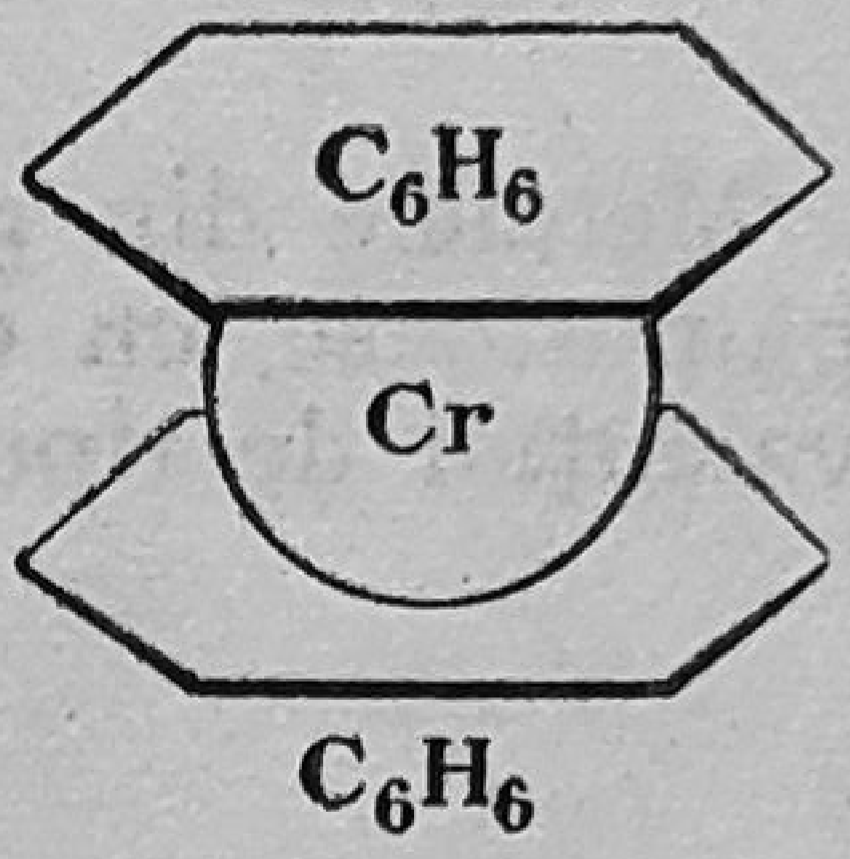


Fig. 12.42 Structura compusului bis(benzen)crom : $Cr(\pi\text{-}C_6H_6)_2$.

Bis(benzen)cromul se obține prin reducerea $CrCl_3$ cu pulbere de aluminiu în prezență de benzen și $AlCl_3$, după care se adaugă ioni de ditionit :

$$6C_6H_6 + 3CrCl_3 + 2Al + AlCl_3 = 3[(C_6H_6)_2Cr]^+[AlCl_4]^- \qquad (12-52)$$

$$2[(C_6H_6)_2Cr]^+ + S_2O_4^{2-} + 4OH^- = 2(C_6H_6)_2Cr + 2SO_3^{2-} + 2H_2O \qquad (12-53)$$

Complecșii cu liganzi donori de 7 și 8 electroni au fost puțin studiați, iar dintre ei amintim pe cei cu gruparea C_7H_7 (tropiliu) și cei cu ciclooctatetraena.

13

ELEMENTELE METALICE CU ELECTRONUL DISTINCTIV ÎNTR-UN ORBITAL ns

13.1. GENERALITĂȚI

Metalele din grupa I*A* și II*A*, respectiv, metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, cu excepția Li și Be, au configurația electronică a învelișului valențial de tipul:

$np^6(n+1)s^1$ — metalele alcaline;

$np^6(n+1)s^2$ — metalele alcalino-pămîntoase,

dispunînd de unul respectiv doi electroni valențiali, într-un orbital ***ns***. Din cauza puternicii ecranări a nucleului atomic de către electronii nivelelor interioare, electronii exteriori, fiind slab legați, atomii acestor elemente, manifestă tendință accentuată de a trece în ioni electropozitivi monovalenți M^+ în cazul metalelor alcaline și divalenți M^{2+} în cazul celor alcalino-pămîntoase. Marea lor electroafinitate, le împiedică să formeze minerale native, în natură fiind imposibil să apară în stare liberă.

Conform regulii generale, după care primul element al grupei principale se aseamănă cu al doilea în diagonală din grupa următoare, Li și Be au numeroase proprietăți care le deosebesc de elementele grupelor aparținătoare și le apropie, așa cum dovedesc și razele atomice, *de Mg și Al:*

Li		Be		B
1,55	↘	1,12	↘	0,98
Na		Mg		Al
1,90		1,60		1,26

Beriliul, manifestă caracter vădit covalent, neformînd în nici o combinație, ioni simpli de Be^{2+}. Comportarea se datorește în principal faptului că sarcina mare pozitivă a nucleului ce se găsește concentrată într-un volum relativ mic, în combinații favorizează polarizarea anionului de către cation și prin aceasta formarea de legături covalente. De asemenea, ionul de Mg^{2+} se aseamănă în multe privințe cu ionul Zn^{2+}.

13.2. METALELE ALCALINE

$_3$Li [He] $2s^1$ I

$_{11}$Na [Ne] $3s^1$ I

$_{19}$K [Ar] $4s^1$ I

$_{37}$Rb [Kr] $5s^1$ I

$_{55}$Cs [Xe] $6s^1$ I

$_{87}$Fr [Rn] $7s^1$ I

Metalele alcaline dispunînd pe ultimul orbital al atomului *ns* de un singur electron, formează combinații exclusiv în starea de oxidare (I).

13.2.1. GENERALITĂȚI

În natură ele se găsesc sub formă de combinații, sodiul și potasiul numărîndu-se printre cele mai răspîndite elemente 2,40%, respectiv 2,35%, constituind zăcăminte exploatabile de minerale, dintre care cele mai importante sînt:

$NaCl$ — sarea gemă;

Na_3AlF_6 — criolitul;

$NaNO_3$ — salpetrul de Chile;

$Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$ — mirabilitul;

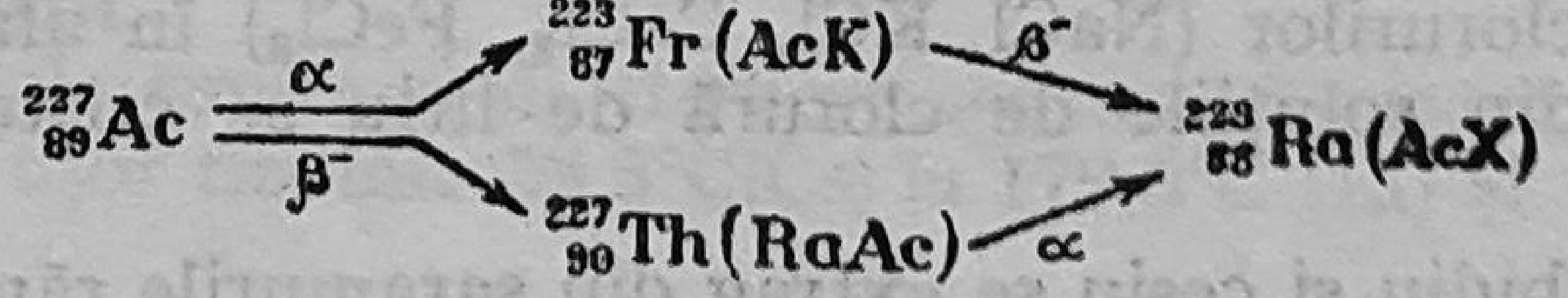
KCl — silvina;

$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — carnalita;

KNO_3 — salpetrul de potasiu;

$KAlSi_3O_8$ — ortoclasul.

Sodiul se mai concentrează și în apele mărilor și oceanelor (2,7—3,5%). Celelalte elemente alcaline (Rb,Cs,Li) se găsesc răspîndite în cantități de ordinul 10^{-3}%, de obicei însoțind mineralele de sodiu și potasiu. Astfel, litiul este un component aproape permanent al unor ape minerale și al apei de mare, unde se concentrează cu sodiul și potasiul sub formă de $LiHCO_3$, precum și al unor aluminosilicați cum sînt spodumenul $LiAl(SiO_3)_2$ și lepidolita $KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}](F,OH)_2$. Rubidiul nu are de loc minerale proprii, însoțind întotdeauna mineralele de potasiu și în primul rînd carnalita $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$. Cesiul de obicei acompaniază rubidiul în minerale și roci, conținutul lui fiind mai mic decît al rubidiului și totodată posedă și minerale proprii, dintre care mai important este polucitul $Cs(AlSi_2O_6) \cdot xH_2O$. Ultimul element din grupă franciul, în exclusivitate radioactiv, rezultă în natură în mineralele de uraniu, prin dezintegrarea ^{227}Ac în concentrații foarte mici $1{,}34 \cdot 10^{-11}$ g Fr la 3 tone de U:



În prezent el se prepară pe cale artificială prin iradierea Th cu ioni de energii înalte.

Extracția litiului din minerale, se face pe baza unor tehnologii speciale, cum sînt cele de dezagregare cu acid sulfuric la 350°C în cuptoare rotative sau de sinterizare cu sulfat de potasiu la 1050—1200°C, după care prin

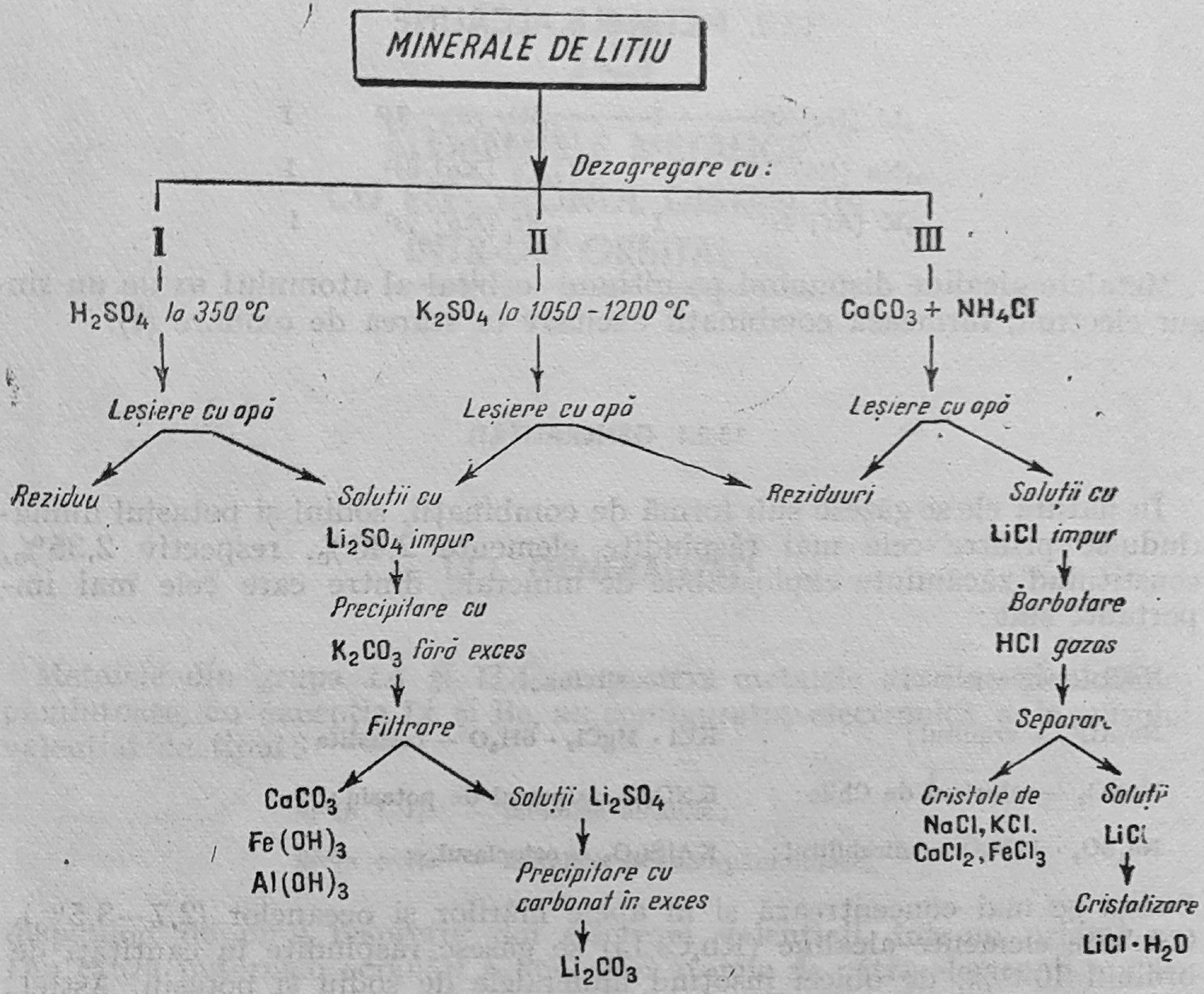

MINERALE DE LITIU
Dezagregare cu :
I
II
III
H2SO4 la 350 °C
K2SO4 la 1050 - 1200 °C
CaCO3 + NH4Cl
Leşiere cu apă
Leşiere cu apă
Leşiere cu apă
Reziduu
Soluţii cu Li2SO4 impur
Reziduuri
Soluţii cu LiCl impur
Precipitare cu K2CO3 fără exces
Barbotare HCl gazos
Filtrare
Separare
CaCO3
Fe(OH)3
Al(OH)3
Soluţii Li2SO4
Cristale de NaCl, KCl, CaCl2, FeCl3
Soluţii LiCl
Precipitare cu carbonat în exces
Cristalizare
Li2CO3
LiCl·H2O

Fig. 13.1 Schema procedeelor de extracţie a litiului.

leşiere cu apă, se obţine în ambele cazuri Li_2SO_4, conform schemei din figura 13—1. Purificarea soluţiilor de sulfaţi se realizează prin tratare cu K_2CO_3 fără exces, în scopul îndepărtării calciului, fierului şi parţial al aluminiului, iar restul de aluminiu se separă sub formă de alaun prin adăugare de K_2SO_4. În final, din soluţiile de sulfaţi se precipită carbonatul de litiu.

După un alt procedeu, mineralele de litiu se sinterizează cu $CaCO_3$ şi NH_4Cl, se leşiază cu apă, iar soluţiile ce conţin clorura de litiu, se purifică prin tratare cu un curent de acid clorhidric gazos, care determină cristalizarea tuturor clorurilor ($NaCl$, KCl, $CaCl_2$, $FeCl_3$) în afară de clorura de litiu. Ulterior, din soluţiile de clorură de litiu se cristalizează $LiCl \cdot H_2O$ complet pură.

Sărurile de rubidiu şi cesiu se extrag din saramurile rămase după separarea celor de potasiu la prelucrarea carnalitei, prin cristalizare fracţionată a clorurilor duble: $3RbCl \cdot 2SnCl_2$ şi $3CsCl \cdot 2SnCl_2$.

Industrial, metalele alcaline se obţin prin electroliza clorurilor şi hidroxizilor topiţi (4.4.1.). Rubidiul şi cesiul se prepară şi prin reducerea metalotermică a unor compuşi (hidroxizi, carbonaţi, halogenuri) cu calciu sau magneziu la cald.

13.2.2. PROPRIETĂŢI FIZICE

Cele mai importante proprietăţi fizice ale metalelor alcaline se găsesc înscrise în tabela 13–1.

În tăietură proaspătă culoarea lor este alb-argintie cu excepţia cesiului, alb-aurie. În aer umed devin cenuşii prin acoperirea cu un strat de oxid şi carbonat, fapt pentru care se păstrează sub petrol sau ulei de parafină.

Tabela 13–1

Principalele proprietăţi fizice ale metalelor alcaline

	Li	Na	K	Rb	Cs
Masa atomică	6,940	22,9898	39,098	85,467	132,905
Volum atomic, cm³/atom.g. la 20 °C	13,00	23,70	45,4	55,8	71,06
Raza atomică, Å	1,55	1,90	2,35	2,48	2,67
Raza ionică, M^+, Å	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69
Potenţial de ionizare, eV	5,39	5,138	4,339	4,176	3,893
Potenţial de electrod standard M^+/M, V	−3,045	−2,714	−2,925	−2,925	−2,923
Electronegativitate	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7
Densitate, g/cm³(20 °C)	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90
Duritate (scara Mohs)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2
Temperatura de topire, °C	179,5	99,7	63,5	38,7	28,5
Temperatura de fierbere, °C	1340	883	776	713	690
Conductibilitatea termică (Ag = 1)	0,16	0,33	0,23	—	—
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	11	21,6	15,4	8,1	4,9
Susceptibilitate magnetică,	← Paramagnetice →				
$\chi \cdot 10^{-6}$ u.e.m. la 18 °C	0,50	0,51	0,53	0,09	0,22
Culoarea	← Alb argintie →				Alb aurie
Structura cristalină	← Cubic centrată →				
Răspîndire, %	$5 \cdot 10^{-3}$	2,40	2,35	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Structural, cristalizează în reţele cubice centrate, iar razele atomice şi volumele atomice au valori mari cu excepţia litiului la care se înregistrează valori mici.

Metalele alcaline au densităţi mici, *litiul fiind metalul cel mai uşor (0,53)*. Durităţile de asemenea au valori mici fiind cuprinse între 0,2 (Cs) şi 0,6 (Li), metalele alcaline remarcîndu-se ca elemente moi şi compresibile, ce se pot tăia cu cuţitul. Litiul este cel mai dur dintre ele, dar mai moale decît talcul, cesiul avînd cea mai mică duritate dintre toate metalele, apropiindu-se de consistenţa cerii.

Temperaturile de topire şi de fierbere scăzute, situează metalele alcaline printre metalele uşor fuzibile 28,5°C(Cs) la 179,5°C (Li) şi volatile 690°C(Cs) la 1340 °C (Li).

Vaporii lor în cea mai mare parte monoatomici, sînt intens şi caracteristic coloraţi.

Conductibilitatea termică şi electrică, este mare în special la sodiu şi potasiu, care urmează după argint, cupru, aluminiu, calciu şi magneziu. Valorile susceptibilităţilor magnetice, atestă proprietăţi paramagnetice. Cu excepţia gazelor rare, au cea mai mică electronegativitate dintre toate elementele

0,7 (Cs) — 1,0(Li) şi tensiuni de ionizare mici care scad în grupă cu creşterea numărului atomic Z. De aceea ele ionizează uşor, fiind *cele mai tipice elemente metalice, neavînd* capacitatea de-a accepta electroni. Elementele alcaline sînt *puternic electropozitive, Li, Cs, Rb şi K aflîndu-se pe primele locuri în seria tensiunilor electrochimice*. Sodiul urmează după Ba şi Ca. În grupă Li este cel mai puţin electropozitiv, iar Fr cel mai puternic electropozitiv dintre toate elementele.

Franciul şi toţi izotopii săi naturali şi artificiali, au proprietăţi radioactive, cei mai importanţi reprezentanţi fiind: ^{223}Fr ($T = 22$ min.) natural şi ^{212}Fr ($T = 23$ min.) artificial.

Potasiul şi rubidiul au cîte un izotop radioactiv natural cu timpii de înjumătăţire mari: ^{40}K ($T = 1{,}3 \cdot 10^9\ a$), ^{87}Rb($T = 6{,}15 \cdot 10^{10}\ a$). ^{40}K prezintă interes deosebit, deoarece dezintegrîndu-se prin captură trece în argon:

$$^{40}_{19}\mathrm{K} + e^- \rightarrow {}^{40}_{18}\mathrm{Ar}$$

în toate mineralele naturale de potasiu găsindu-se acumulat argonul. De aceea *pe baza determinării argonului se poate stabili „vîrsta" mineralelor*. Metoda este cunoscută sub denumirea de „metoda argonului".

Prin dizolvare în mercur, metalele alcaline formează *amalgame* lichide sau solide de tipul: $NaHg_4$, $NaHg_2$, NaHg, Na_3Hg, Na_3Hg_2, Na_5Hg_2.

Metalele alcaline formează aliaje foarte valoroase, utilizate la mărirea durităţii, plasticităţii sau a rezistenţei mecanice, precum şi în procesele metalurgice de dezoxidare, desulfurare, etc. la prepararea metalelor. Dintre acestea amintim: Mg-Li, Al-Li, Be-Li, Zn-Li, Ca-Li, Na-K, Na-Pb, Na-Sn, K-Ca, K-Pb, Rb-Na, Rb-Cs, ...

Dizolvate sau pulverizate electric în amoniac lichid sau eter etilic, metalele alcaline formează soluţii coloidale intens colorate.

13.2.3. PROPRIETĂŢI CHIMICE

După cum s-a arătat, elementele alcaline pierzînd cu uşurinţă electronul de valenţă spre a forma ioni electropozitivi monovalenţi, sînt foarte reactive, comportîndu-se ca reducători, reactivitatea lor crescînd de la Li la Cs. La cald reduc metalele din oxizi, halogenuri şi alte combinaţii, fiind utilizate la prepararea unor metale pe cale metalotermică (4.2.1.6.). Caracterul reducător este atît de pronunţat , încît la cald se combină cu hidrogenul între 350°—400°C cu excepţia litiului ce se combină numai la 600°—700°C, rezultînd hidruri ionice de tipul MH în care hidrogenul este ion negativ H^-. Toate hidrurile alcaline sînt cristale incolore, cu structură de tipul NaCl, care topite la electroliză degajă hidrogen la anod. Numai hidrura de litiu poate fi topită fără să disocieze în elemente.

Litiul asemănîndu-se cu magneziul, este mai puţin reactiv decît celelalte elemente din grupă, fiind singurul metal alcalin ce reacţionează direct cu azotul molecular chiar la 25°C şi cu siliciul formînd Li_3N respectiv Li_6Si_2. Litiul formează o acetilură de tip Li_2C_2 prin încălzire directă cu cărbune, spre deosebire de partenerii din grupă ale căror acetiluri se obţin prin încălzire în atmosferă de acetilenă. Metalele alcaline reacţionează energic cu halogenii mai ales cu fluorul şi clorul transformîndu-se în halogenuri cristalizate în reţele ionice. Litiul reacţionează mai încet în special cu bromul lichid.

Dacă prin încălzire în aer, sodiul trece în peroxid Na_2O_2 iar K, Rb şi Cs în superoxizi de tipul MO_2, litiul prin ardere formează numai oxidul normal Li_2O. Menţionăm că Rb şi Cs se aprind spontan în atmosferă de oxigen. La temperaturi ridicate, metalele alcaline se combină cu S, Se, Te, P, As, Sb. In contact cu apa, litiul reacţionează încet, fără să se topească, spre deosebire de Na care reacţionează violent plutind pe apă. Reacţia K, Rb şi Cs este explozivă, în toate cazurile obţinîndu-se hidroxizii respectivi.

În soluţii diluate, ei sînt bazele cele mai puternice, tăria crescînd de la LiOH spre FrOH cea mai puternică bază. Hidroxizii alcalini, substanţe albe, opace şi higroscopice, au puncte de topire joase, fiind uşor solubili în apă cu excepţia LiOH cu solubilitate scăzută.

Metalele alcaline descompun gheaţa chiar la temperaturi cuprinse între —98° şi 116°C, iar cu alcoolii reacţionează mai puternic decît cu apa trecînd în alcoxizi. În contact cu amoniacul se obţin amiduri.

13.2.4. SĂRURILE METALELOR ALCALINE

Majoritatea combinaţiilor metalelor alcaline sînt ionice cu excepţia celor metalorganice care pot forma în mică proporţie şi legături covalente.

Sărurile de Li se prepară din Li_2CO_3 pe cînd cele de Na şi K se obţin din cloruri, hidroxizi sau carbonaţi prin tratare cu acizii corespunzători. Compuşii de Rb şi Cs se extrag din mineralele de K, în special din carnalită. Cele mai multe săruri simple sînt incolore cu excepţia celor care au anionul colorat şi uşor solubile în apă, cînd au tendinţa de a forma cationi hidrataţi. Proprietatea aceasta este cu atît mai intensă cu cît raza ionilor alcalini este mai mică. De aceea, multe săruri de sodiu cristalizează cu un număr mare de molecule de apă, de exemplu:

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O;\ Na_2CO_3 \cdot 10H_2O;\ Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O;$$

$$Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O;\ Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O;\ Na_3PO_4 \cdot 12H_2O.$$

În măsură mai mică formează hidraţi compuşii de Li şi K iar cei de Rb şi Cs sînt anhidrii:

$$Li_2B_4O_7 \cdot 5H_2O;\ Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O;\ LiMnO_4 \cdot 3H_2O$$

$$K_2B_4O_7 \cdot 8H_2O;\ K_2CO_3 \cdot 2H_2O;\ K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O.$$

Solubilitatea sărurilor de litiu, se aseamănă mai mult cu a sărurilor de Mg decît cu a celorlalte metale alcaline, litiul posedînd mai multe săruri greu solubile (LiF, Li_3PO_4, Li_2CO_3). Dintre sărurile greu solubile ale celorlalte elemente alcaline cităm: percloraţii, hexacloroplatinaţii, hexanitrocobaltiaţii şi tetrafenilboraţii de K, Rb şi Cs, iar la sodiu: $Na[Sb(OH)_6]$, $Na[UO_2(CH_3COO)_3]$ şi altele.

Sărurile metalelor alcaline cu acizii slabi (CH_3COO^-, CO_3^{2-}, CN^-, HS^-, PO_4^{3-}) în soluţii apoase, hidrolizează cu reacţie alcalină. De exemplu:

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH \tag{13-1}$$

$$Na_3PO_4 + HOH \rightleftharpoons Na_2HPO_4 + NaOH \tag{13-2}$$

Halogenurile de Na şi K nu se prepară, ci se extrag din depozite naturale.

Toate sînt incolore şi au structură cristalină cubică cu feţe centrate de tipul NaCl cu excepţia CsBr şi CsI care au structură cubică centrată. În afară de LiF greu solubilă în apă, toate celelalte halogenuri alcaline se dizolvă uşor în apă. În special clorurile metalelor alcaline sînt uşor volatile, colorînd caracteristic flacăra incoloră a unui bec de gaz:

Li	Na	K	Rb	Cs
Roşu-carmin	*Galben*	*Violet*	*Roşu-carmin*	*Albastru*

Marea majoritate a sărurilor cu oxianioni a metalelor alcaline sînt albe şi uşor solubile în apă (tabela 13—2).

Tabela 13—2

Solubilitate sărurilor cu oxianioni ale metalelor alcaline, în g. sare la 100 g. sol, la 18—20°C

Oxianionul	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
CO_3^{2-}	1,8	18	53	F. uşor	F. uşor
PO_4^{3-}	0,04	11	F. uşor	,,	,,
ClO_3^-	75	50	7	5	5,9
ClO_4^-	38	65	1,5	0,8	1,2
SO_4^{2-}	26	16	10	32	64
NO_3^-	41	47	24	25	19

Elementele alcaline, pot forma compuşi metalorganici incolori cu caracter pronunţat covalent, precum şi compuşi metalorganici ionici coloraţi sau incolori. Compuşii corespunzători de Li se aseamănă mai mult cu cei de Mg decît cu compuşii similari ai metalelor alcaline. Ei au tendinţă accentuată de a forma polimeri, în care legăturile sînt parţial covalente.

În general, metalele alcaline au capacitate redusă de a forma combinaţii cu legături coordinative, combinaţiile complexe nefiind caracteristice pentru ele. Cu toate acestea se cunosc cîteva tipuri de complecşi cu stabilitate discutabilă cum sînt amoniacaţii, complecşi cu aminoacizi, uree, fenantrolină, etc. De asemenea, se cunosc şi complecşi interni cu aldehida salicilică şi *o*-nitrofenolatul de sodiu, etc.

13.2.5. ACŢIUNE FIZIOLOGICĂ, ÎNTREBUINŢĂRI

Ionii elementelor alcaline, joacă un rol important în procesele fiziologice, cei de sodiu şi potasiu fiind indispensabili pentru viaţa celulelor vii. Ionii de sodiu, predomină în fluidele din afara celulelor biologice, pe lîngă alte efecte avînd un rol predominant în controlul contracţiei musculare. În interiorul celulelor, predomină ionii de potasiu. O mare cantitate de potasiu se găseşte în vegetale care absorb în jur de 5 kg la hectar. Din această cauză este necesar adaosul de îngrăşăminte potasice pentru completarea rezervelor din sol. Ionii de Rb şi Cs sînt necesari celulelor vii ale plantelor.

Litiul, se întrebuinţează la obţinerea unor aliaje cu rezistenţă mecanică sporită cum sînt cele de aluminiu şi magneziu.

Sodiul se utilizează ca reducător la prepararea unor elemente din oxizi sau halogenuri, la obţinerea unor aliaje cu Pb, Ca pentru lagăre, drept catalizator, la confecţionarea lămpilor monocromatice cu vapori de sodiu, la fabricarea peroxidului şi amidurii de sodiu, în sinteza organică, etc.

Potasiul este folosit ca reducător, la prepararea unor aliaje cu Na, Ca, Pb, Hg, etc. la construirea celulelor fotoelectrice, etc.

Rubidiul şi cesiul se aplică la elaborarea unor aliaje cu Na, K, Sb, etc. a celulelor fotoelectrice, iar Rb_3Sb şi Cs_3Sb în calitate de semiconductori.

Întrebuinţări remarcabile au combinaţiile acestor elemente, în special carbonaţii, hidroxizii, sulfurile, azotaţii, sulfaţii, atît la scară de laborator cît şi în multe procese industriale, etc.

13.3. METALELE ALCALINO-PĂMÎNTOASE

${}_{4}\text{Be}$	[He] $2s^2$	II
${}_{12}\text{Mg}$	[Ne] $3s^2$	II
${}_{20}\text{Ca}$	[Ar] $4s^2$	II
${}_{38}\text{Sr}$	[Kr] $5s^2$	II
${}_{56}\text{Ba}$	[Xe] $6s^2$	II
${}_{88}\text{Ra}$	[Rn] $7s^2$	II

13.3.1. GENERALITĂŢI

Metalele alcalino-pămîntoase, avînd doi electroni în orbitalul *ns* al stratului de valenţă, formează ioni în stare de oxidare (II) cu excepţia Be care are caracter covalent şi nu formează ioni de Be^{2+}. Chiar şi Mg manifestă tendinţa de a fi parţial covalent, *metalele alcalino-pămîntoase propriu zise, începînd cu calciul* şi terminînd cu radiul. Totodată, Mg se aseamănă în unele privinţe cu zincul. În general elementele alcalino-pămîntoase sînt electropozitive, avînd caracter metalic ceva mai atenuat decît în cazul metalelor alcaline.

În natură se găsesc numai sub formă de combinaţii mai ales ca silicaţi, carbonaţi, cloruri, sulfaţi, etc., calciul fiind cel mai răspîndit 3,50%, în principal în masive de calcar, urmat de magneziu 2,35% :

$CaCO_3$ — *calcar, piatra de var, calcita, aragonita*, etc.

$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ — *gipsul*;

CaF_2 — *fluorita*;

$Ca_5(PO_4)_3F$ — *apatita*;

$MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6\,H_2O$ — *carnalita*;

$CaCO_3 \cdot MgCO_3$ — *dolomita*;

$MgCO_3$ — *magnezita*;

$4\,SiO_2 \cdot 6\,MgO \cdot 4\,H_2O$ — *serpentina*;

$4\,SiO_2 \cdot 3\,MgO \cdot H_2O$ — *talcul*.

Sărurile de Ca și Mg se concentrează în apele naturale și minerale mai ales sub formă de hidrogenocarbonați. Următoarele elemente în ordinea răspîndirii sînt bariul 0,5% și stronțiul 0,035% sub formă de carbonați și sulfați: $BaSO_4$ — baritina, $BaCO_3$ — witherita, $SrSO_4$ — celestina, $SrCO_3$ — strontianita. Beriliul este un element rar, răspîndit $6{,}0 \cdot 10^{-4}\%$ sub formă de silicați și aluminosilicați: $Be(AlO_2)_2$ — crisoberilul și $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ — berilul.

Acesta din urmă, este utilizat pînă în prezent în mod exclusiv, pentru extragerea pe scară industruală a beriliului, pe baza unor procese chimice foarte complicate, prin topire cu alcalii, hidrogenosulfați fluorosilicat de sodiu sau sub acțiunea acidului sulfuric sau a acidului fluorhidric concentrați.

Cea mai răspîndită metodă de prelucrare a concentratelor de beriliu, procedeul sulfat-calcar prezentat foarte schematic în fig. 13—2, constă din sinterizare cu carbonat de calciu la 900—1000° C, urmată de leșiere cu acid sulfuric și tratare a soluției cu sulfat de amoniu. După separarea $NH_4Al(SO_4)_2$, sulfatul de beriliu, se calcinează transformîndu-se în oxid BeO.

Varietăți colorate de beriliu se utilizează ca pietre prețioase: smaragdul-verde deschis, acvamarinul-albastru, vorobievitul-roz, heliodorul-galben.

Radiul, se întîlnește în toate minereurile de uraniu, pechblenda U_3O_8 fiind principala sursă de obținere a sa, conținînd circa 200 mg Ra/t de uraniu. Concentrația radiului în scoarța terestră este de $2{,}0 \cdot 10^{-10}\%$ iar în apele oceanelor și mărilor de circa 10^{-13} g Ra/l.

Pentru obținerea radiului, sulfații greu solubili rămași la dezagregarea minereurilor de uraniu, se transformă în carbonați prin fierbere cu o soluție

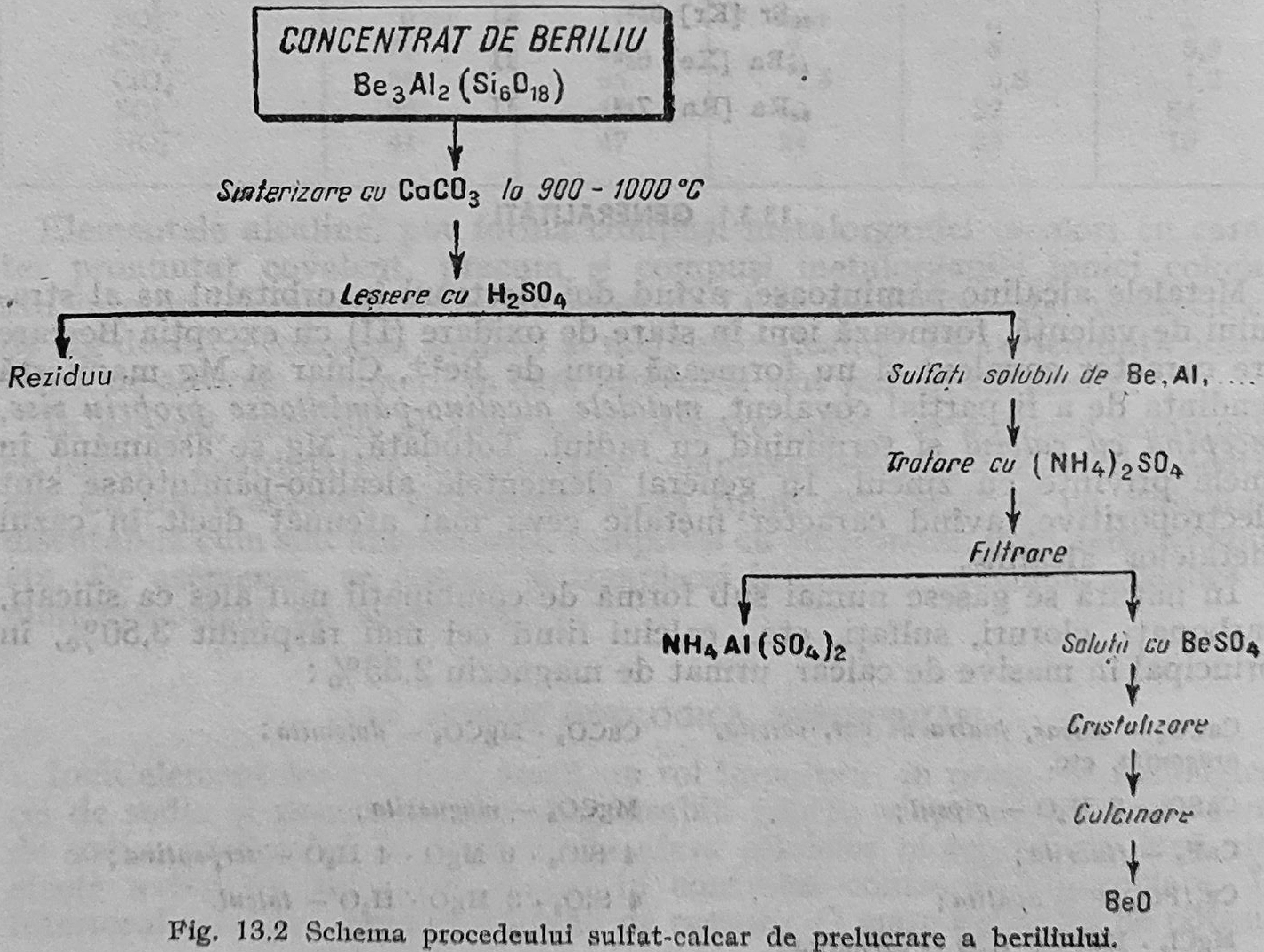

CONCENTRAT DE BERILIU
$Be_3Al_2(Si_6O_{18})$
Sinterizare cu $CaCO_3$ la 900 - 1000 °C
Leșiere cu H_2SO_4
Reziduu
Sulfați solubili de Be, Al, ...
Tratare cu $(NH_4)_2SO_4$
Filtrare
$NH_4Al(SO_4)_2$
Soluții cu $BeSO_4$
Cristalizare
Calcinare
BeO

Fig. 13.2 Schema procedeului sulfat-calcar de prelucrare a beriliului.

concentrată de carbonat de sodiu, iar produsul rezultat se dizolvă în acid clorhidric diluat, conform schemei din fig 13—3.

Clorurile de bariu și radiu se purifică de metalele grele (Bi, Po, ...) prin tratare cu hidrogen sulfurat, apoi cu amoniac se îndepărtează actiniul

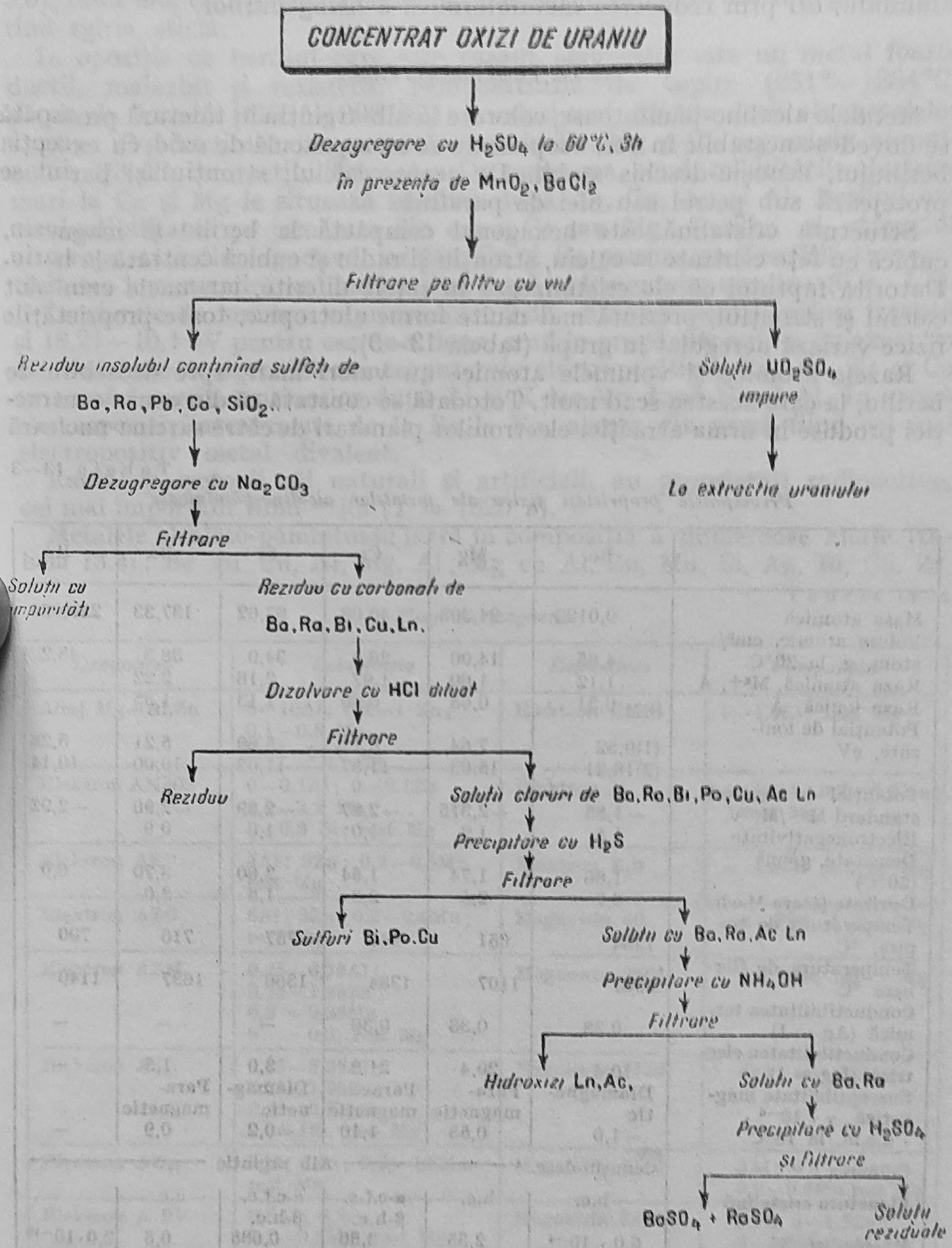

CONCENTRAT OXIZI DE URANIU
Dezagregare cu H_2SO_4 la 60°C, 3h
în prezența de MnO_2, $BaCl_2$
Filtrare pe filtru cu vid
Reziduu insolubil conținînd sulfați de
Ba, Ra, Pb, Ca, SiO_2..
Soluții UO_2SO_4
impure
La extracția uraniului
Dezagregare cu Na_2CO_3
Filtrare
Soluții cu
impurități
Reziduu cu carbonați de
Ba, Ra, Bi, Cu, Ln.
Dizolvare cu HCl diluat
Filtrare
Reziduu
Soluții cloruri de Ba, Ra, Bi, Po, Cu, Ac Ln
Precipitare cu H_2S
Filtrare
Sulfuri Bi, Po, Cu
Soluții cu Ba, Ra, Ac Ln
Precipitare cu NH_4OH
Filtrare
Hidroxizi Ln, Ac,
Soluții cu Ba, Ra
Precipitare cu H_2SO_4
și filtrare
$BaSO_4$ + $RaSO_4$
Soluții
reziduale

Fig. 13.3 Schema tehnologică de extracție a radiului din minereurile de uraniu.

şi lantanidele. În soluţiile rămase, se adaugă acid sulfuric spre a precipita sulfaţii de bariu şi radiu, care se transformă în cloruri ca mai înainte.

Metalele alcalino-pămîntoase se obţin în special prin electroliza sărurilor topite (4.4.1) precum şi prin reducerea oxizilor cu sodiu metalic sau aluminiu, ori prin reducerea metalotermică a halogenurilor.

13.3.2. PROPRIETĂŢI FIZICE

Metalele alcalino-pămîntoase, colorate în alb-argintiu în tăietură proaspătă se dovedesc nestabile în aer, acoperindu-se cu o peliculă de oxid, cu excepţia beriliului, cenuşiu-deschis stabil. De aceea, calciul, stronţiul şi bariul se protejează sub petrol sau ulei de parafină.

Structura cristalină este hexagonal compactă la beriliu şi magneziu, cubică cu feţe centrate la calciu, stronţiu şi radiu şi cubică centrată la bariu. Datorită faptului că ele cristalizează în reţele diferite, iar unele cum sînt calciul şi stronţiul, prezintă mai multe forme alotropice, toate proprietăţile fizice variază neregulat în grupă (tabela 13—3).

Razele atomice şi volumele atomice au valori mari, spre deosebire de beriliu, la care acestea scad mult. Totodată se constată că din cauza contracţiei produse în urma atracţiei electronilor planetari de către sarcina nucleară

Tabela 13—3

Principalele proprietăţi fizice ale metalelor alcalino-pămîntoase

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Masa atomică	9,0122	24,305	40,08	87,62	137,33	226,025
Volum atomic, cm^3/atom. g. la 20 °C	4,85	14,00	26,1	34,0	38,3	45,2
Raza atomică, M^{2+}, Å	1,12	1,60	1,97	2,16	2,22	
Raza ionică, Å	0,31	0,65	0,99	1,13	1,35	
Potenţial de ionizare, eV	(1)9,32 (2)18,21	7,64 15,03	6,11 11,87	5,69 11,03	5,21 10,00	5,28 10,14
Potenţial de electrod standard M^{2+}/M, V	−1,85	−2,375	−2,87	−2,89	−2,90	−2,92
Electronegativitate	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	
Densitate, g/cm^3 (20 °C)	1,86	1,74	1,54	2,60	3,70	6,0
Duritate (scara Mohs)	6,7	2,5	2,3	1,8	3,0	
Temperatura de topire, °C	1284	651	845	757	710	700
Temperatura de fierbere °C	2967	1107	1384	1366	1637	1140
Conductibilitatea termică (Ag = 1)	0,38	0,38	0,30	—	—	—
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	10,4	20,4	21,8	3,0	1,5	—
Susceptibilitate magnetică, $\chi \cdot 10^{-6} \cdot$ u.e.m. la 18 °C	Diamagnetic −1,0	Paramagnetic 0,55	Paramagnetic 1,10	Diamagnetic −0,2	Paramagnetic 0,9	—
Culoarea	Cenuşiu-desc.	← Alb argintie →				
Structura cristalină	h.c.	h.c.	α-c.f.c. β-h.c.	α-c.f.c. β-h.c.	c.c.	
Răspîndire, %	$6,0 \cdot 10^{-4}$	2,35	3,50	0,035	0,5	$2,0 \cdot 10^{-10}$

pozitivă, metalele alcalino-pămîntoase în comparaţie cu cele alcaline au razele atomice mult mai mici.

Elementele grupei a II-a aparţin elementelor uşoare cu densităţi cuprinse între 1,54—3,70 în afară de radiu, metal greu (6,0) şi durităţi mici (1,8—3,0), fiind moi cu excepţia beriliului, elementul cel mai dur din grupă, putînd zgîria sticla.

În opoziţie cu beriliul care este casant, magneziul este un metal foarte ductil, maleabil şi rezistent. Temperaturile de topire (651°—1284°C) şi cele de fierbere (1107°—2967°C) au valori mai ridicate decît ale metalelor alcaline. Conductibilitatea termică mare la Be, Mg şi Ca reprezintă aproximativ 1/3 din conductibilitatea Ag. De asemenea, conductibilităţile electrice mari la Ca şi Mg le situează imediat după Ag, Cu, Au şi Al. Beriliul are conductibilitatea pe jumătate din cea a Ca sau Mg. Beriliul şi stronţiul au proprietăţi diamagnetice, iar Mg, Ca şi Ba paramagnetice. Electronegativitatea lor este mică urmînd imediat după a elementelor alcaline (0,9—1,5).

Tensiunile de ionizare cuprinse între 9,32—5,27 eV pentru prima treaptă şi 18,21—10,1 eV pentru cea de-a doua, scad în grupă, atomii lor cu excepţia Be ionizîndu-se uşor. Elemente puternic electropozitive, Ra, Ba, Sr şi Ca urmează în seria tensiunilor după Li şi K iar Mg după Na şi Al. În grupă electropozitivitatea creşte de la Be la Ra, acesta din urmă fiind cel mai electropozitiv metal divalent.

Radiul şi izotopii săi naturali şi artificiali, au proprietăţi radioactive, cel mai important fiind ^{226}Ra ($T = 1620\ a$).

Metalele alcalino-pămîntoase intră în compoziţia a numeroase aliaje (tabela 13.4) : Be cu Cu, Ni, Mg, Al ; Mg cu Al, Zn, Mn, Si, Ag, Bi, Cu, Zr,

Tabela 13—4

Aliaje de magneziu

Denumirea	*Compoziţia*	*Denumirea*	*Compoziţia*
Aliaj Mg—Al,Zn	8—10Al ; 0,2—1 Zn ; 0,1—0,5 Mn 88,5—91,7 Mg	Elektron CMSi	1—1,5Si ; rest Mg
Elektron AM503	0—0,1Al ; 0—0,1Zn 1,5—2,2 Mn ; 0—0,3 Si ; rest Mg	Elektron V_1	~ 10Al ; 0,2—0,5Mn ; rest Mg
Elektron AZF	4Al ; 3Zn ; 0,2—0,5Mn rest Mg	Elektron Z_1b	~ 4,5Zn şi rest Mg
Elektron AZG	6Al ; 3Zn ; 0,2—0,5Mn ; rest Mg	Magnewin 40	4—5Zn şi rest Mg
Elektron AZM	6,25—6,75Al ; 0,75—1,25Zn ; 0,2 —0,35Mn ; 0 —0,3, rest Mg	Magnewin 3501	1,5 Mn, rest Mg
Elektron AZ_{31}	2,75—3,25Al ; 0,75—1,25Zn ; 0,2 —0,5Mn ; 0—0,1Si, rest Mg	Magnewin 3510	6Al ; rest Mg
Elektron AZ_{91}	9Al ; 1Zn ; 0,2—0,3Mn rest Mg	Magnewin 3512	3Al ; 0,5—1Zn ; 0,2—0,5Mn rest Mg
Elektron A 9V	8,5Al ; 0,5Zn ; 0,2—0,5Mn, rest Mg	Magnewin 3515	9Al ; 0—1,5Zn ; 0—0,5Mn rest Mg

Cd, Ce, Hg; Ca cu Mg, Pb, Cu, Zn, Cd, Al, Ag, Hg; Sr cu Mg; Ba cu Pb, cele mai importante fiind: *duraluminiul* (Al cu Mg, Cu, Si, Mn) şi *electronul* (Mg cu Al, Zn şi Mn).

13.3.3. **PROPRIETĂŢI CHIMICE**

Elementele alcalino-pămîntoase, cu excepţia Be, aşa cum s-a arătat mai înainte, au o tendinţă accentuată de a pierde electronii de valenţă şi a forma ioni M^{2+}. Spre deosebire de Be şi Mg care descompun apa numai la cald, celelalte elemente (Ca, Sr, Ba) precum şi amalgamul de Mg reacţionează cu apa la rece cu degajare de hidrogen şi formare de hidroxid. Fiind puternic electropozitive, metalele alcalino-pămîntoase se dizolvă uşor la rece în acizi minerali diluaţi cu degajare de hidrogen şi formarea sărurilor respective. Beriliul face excepţie, dizolvîndu-se numai în HCl şi H_2SO_4 concentraţi, precum şi în hidroxizi alcalini topiţi sau în soluţii concentrate, cînd rezultă berilaţi:

$$Be + 2\ NaOH \xrightarrow{\text{în topitură}} Na_2BeO_2 + H_2 \qquad (13-3)$$

$$Be + 2\ NaOH + 2\ H_2O \xrightarrow{\text{în soluţie}} Na_2[Be(OH)_4] + H_2 \qquad (13-4)$$

În acid azotic concentrat, Be întocmai ca şi Al devine pasiv. Încălzite la 400°C metalele alcalino-pămîntoase se combină cu hidrogenul molecular, formînd hidruri ionice de tipul MH_2, cu excepţia BeH_2 care este polimer şi nu se obţine direct din elemente, ci numai în reacţia dintre $BeCl_2$ şi LiH. La cald reacţionează energic cu oxigenul transformîndu-se în oxizi de tipul MO. După aprindere Mg arde cu lumină albă orbitoare. Oxizii lor au puncte de topire ridicate, cuprinse între 1923°—2800°C şi cristalizează în reţele de tip NaCl. Oxidul de Be se aseamănă cu cel de Al, avînd punct de topire ridicat şi fiind foarte dur. De asemenea se combină energic la cald cu halogenii, compuşii de tipul MX_2 fiind substanţe incolore, cristaline uşor solubile în apă cu excepţia fluorurilor, greu solubile. BeF_2 este singura din grupă uşor solubilă şi higroscopică.

Marea lor afinitate faţă de oxigen şi halogeni, reclamă utilizarea în calitate de reducători la prepararea unor metale din oxizi şi halogenuri (4.2.1.6.). La cald se mai combină cu S, Se, Te, N, P, As şi Sb, formînd compuşii respectivi: MS, MSe, MTe, M_3N_2, M_3P_2, M_3As_2, M_3Sb_2. Spre deosebire de Be, toate metalele alcalino-pămîntoase reacţionează la cald cu carbonul rezultînd carburi ionice de tipul MC_2 ce se descompun cu apa în hidroxid şi acetilenă. În cazul Be se obţine o carbură de tipul Be_2C în reacţia dintre BeO şi C, care cu apa reacţionează cu formare de $Be(OH)_2$ şi degajare de metan întocmai ca în cazul carburii de aluminiu.

Ca, Sr şi Ba se dizolvă în amoniac lichid rezultînd soluţii albastre-închise, care la evaporare depun cristale de $M(NH_3)_6$. Încălzite în atmosferă de amoniac gazos, Ca, Sr şi Ba trec în amiduri de tipul $M(NH_2)_2$. Oxizii şi hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase de tipul MO şi $M(OH)_2$ au caracter bazic ce creşte în grupă cu numărul atomic Z, cei de Ba respectiv Ra fiind cei mai bazici. În acelaşi sens creşte şi solubilitatea lor. $Be(OH)_2$ are caracter amfoter, fiind greu solubil în apă. În general solubilitatea şi bazicităţile lor sînt mai mici decît a celor alcalini. Prin încălzire, hidroxizii pierd apa transformîndu-se în oxizi, cel mai uşor deshidratîndu-se $Mg(OH)_2$. Din cauza solubilităţii şi a bazicităţii mici a $Be(OH)_2$ şi chiar a $Mg(OH)_2$ sărurile solubile ale acestor elemente în soluţii apoase sînt puternic hidrolizate.

Majoritatea sărurilor lor sînt incolore, cînd anionul sării nu este colorat, solubile în apă şi greu solubile în alcool. Sărurile de Be au gust dulce iar cele de Mg amare. Sărurile solubile fără excepţie separă cristalohidraţi. De exemplu:

$$BeSO_4 \cdot 4\ H_2O;\ MgCl_2 \cdot 6\ H_2O;\ CaCl_2 \cdot 6\ H_2O;$$

$$Be(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O;\ MgSO_4 \cdot 7\ H_2O;\ Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O,\ n = 2,\ 3;\ 4.$$

Ionii de beriliu şi magneziu sînt puternic hidrataţi: $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ şi $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$.

La cald, sărurile de Be disociază mai uşor decît sărurile celorlalte elemente din grupă, compuşii de Ba fiind cel mai greu disociabili. Compuşii volatili colorează caracteristic flacăra incoloră a unui bec de gaz:

Be	Mg	Ca	Sr	Ba
	Alb-strălucitor	*Galben-portocaliu*	*Roşu*	*Galben-verde*

Dintre sărurile cu solubilitate scăzută în apă menţionăm sulfaţii a căror solubilitate scade în grupă şi carbonaţii a căror solubilitate creşte în grupă cu numărul atomic *Z*. Be şi Mg formează carbonaţi bazici. Toate fluorurile cu excepţia celei de Be sînt greu solubile. De asemenea mai au solubilitate scăzută: NH_4BePO_4, NH_4MgPO_4, $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg[Sb(OH)_6]_2$, $SrCrO_4$, $BaCrO_4$, $NaBe(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot nH_2O$, rodizonatul de Sr şi Ba, oxalaţii şi altele.

Halogenurile şi sulfaţii de Be şi Mg constituie săruri duble cu halogenurile respectiv sulfaţii alcalini. Capacitatea lor de a genera combinaţii complexe este mai mare decît la metalele alcaline în special la Be şi Mg, la care starea covalentă de asemenea este mai accentuată. Numărul de coordinare pentru Be este 4: $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, $[Be(OH)_4]^{2-}$, $[BeF_4]^{2-}$, iar pentru magneziu 6: $[Mg(NH_3)_6]X_2$.

Mg, Ca, Sr, Ba formează chelaţi cu etilendiamina, *o*-fenantrolina, EDTA, etc., precum şi numeroase combinaţii metalorganice dintre care cele mai importante sînt reactivii Grignard, ai magneziului.

13.3.4. ACŢIUNE FIZIOLOGICĂ, ÎNTREBUINŢĂRI

Ca şi Mg au importanţă deosebită din punct de vedere fiziologic, atît pentru regnul animal cît şi pentru cel vegetal. Ionii de calciu pe lîngă faptul că intră în constituţia scheletului osos, au acţiune antagonistă faţă de ionii elementelor alcaline. Ionii de magneziu au acţiune antagonistă faţă de cei de calciu în organismele animale, intră în compoziţia clorofilei din plante şi contribuie la funcţionarea unor enzime. Ionul de stronţiu are o acţiune asemănătoare cu a celui de Ca, numai cel de bariu fiind foarte toxic.

Dintre ele, Be se întrebuinţează în tehnica nucleară sub formă de aliaje cum este cel de Be-Cu cu duritate apropiată de a oţelului, ca dezoxidant în metalurgia neferoaselor.

Magneziul se utilizează pe scară mare la obţinerea aliajelor uşoare cu duritate mare necesare tehnicii de avioane, automobile etc. ca reducător în procesele metalotermice, în chimia organică la prepararea compuşilor Grignard, în pirotehnie, etc.

Calciul se întrebuinţează, de asemenea, ca reducător în metalotermie, la prepararea unor aliaje, la decarburări, desulfurări, etc.

Stronţiul şi bariul intră în componenţa unor aliaje (Pb-Ba pentru tipografie, etc.), în pirotehnie şi altele.

14

ELEMENTELE METALICE CU ELECTRONUL DISTINCTIV ÎNTR-UN ORBITAL np

14.1. GENERALITĂȚI

Elementele metalice din grupele III*A*—VI*A* au electronul distinctiv situat într-un orbital *np*, cu structurile învelișurilor electronice exterioare de tipul:

ns^2p^1 — Al, Ga, In, Tl; ns^2p^3 — Sb, Bi;

ns^2p^2 — Ge, Sn, Pb; ns^2p^4 — Po.

Prin cedarea electronilor de valență din orbitalii *ns* și *np* ai ultimului înveliș, atomii lor cu excepția aluminiului, pot trece și în alte stări de oxidare, decît cea corespunzătoare cu numărul grupei.

Cele mai stabile combinații ale metalelor din grupa aluminiului se găsesc în starea de oxidare (III), în care manifestă caracter covalent, mai ales în combinațiile cu carbon, azot și halogeni.

Taliul face excepție, deoarece pentru el starea de oxidare cea mai reprezentativă este Tl(I). De altfel în combinațiile sale *Tl(I) se aseamănă în multe privințe cu metalele alcaline precum și cu argintul și plumbul.*

Staniul și plumbul formează combinații în stările de oxidare (II) și (IV), cea dintîi fiind specifică plumbului. În cazul germaniului și staniului, cele mai stabile combinații, se află în starea de oxidare (IV), dominată de caracterul covalent al legăturilor chimice. *Ionul de* Pb^{2+} *se aseamănă în unele comportări cu ionii metalelor alcalino-pămîntoase.*

Bismutul și stibiul, formează combinații în stările de oxidare (III) și (V), caracterul metalic fiind mai accentuat la compușii de Sb(III) și Bi(III), starea de oxidare (V) manifestîndu-se mai intens la compușii de bismut, decît la cei de antimoniu, care păstrează multe din caracterele nemetalelor.

Poloniul reamintește în comportări telurul și mai ales bismutul, pe care-l însoțește frecvent, caracterul lui chimic fiind mai pronunțat decît al telurului, formează compuși în stările de oxidare (II), (IV) și (VI), cei mai stabili fiind în starea de oxidare (IV).

14.2. METALELE DIN GRUPA III A

$_{13}$Al [Ne] $3s^2p^1$	III
$_{31}$Ga [Ar] $3d^{10}$ $4s^2p^1$	I, II, III
$_{49}$In [Kr] $4d^{10}$ $5s^2p^1$	I, II, III
$_{81}$Tl [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2p^1$;	I, II, III

14.2.1. GENERALITĂŢI

✱La metalele din grupa III *A*, cei trei electroni valenţiali, se află dispuşi: doi într-un orbital *ns* şi unul într-un orbital *np*. Atomii lor pot ceda cu uşurinţă electronii exteriori spre a trece în ioni pozitivi M^{3+}, în schimb nu-şi pot completa stratul exterior cu încă cinci electroni spre a forma şi ioni negativi, din cauza sarcinii nucleare mici, insuficientă spre a atrage un număr mai mare de electroni.✱Spre deosebire de Al, care în combinaţiile sale se află în mod constant în stare de oxidare (III), Ga, In şi Tl se întîlnesc şi în stările de oxidare (I) şi (II), taliul fiind cel mai electropozitiv element din grupă, proprietăţile lui deosebindu-se destul de mult de ale celorlalte elemente. Pentru Tl(I) aşa cum s-a mai amintit, *starea de oxidare cea mai stabilă este Tl(I), ionii săi asemănîndu-se în comportări cu ionii de* Na^+, K^+, Rb^+, Ag^+ *şi* Pb^{2+}. Dacă la taliu, majoritatea combinaţiilor sînt electrovalente cele de *Al, Ga şi în parte cele de In, avînd deficienţă de electroni la atomul central*, întocmai ca atomul de bor, *manifestă caracter covalent* în special în moleculele cu carbon, azot şi hidrogen, precum şi o mare capacitate de polimerizare. Atomii acestor elemente, în cadrul combinaţiilor covalente, de obicei utilizează numai trei orbitali hibridizaţi sp^2, rămînîndu-le vacante cîte un orbital *p*. Tendinţa de stabilizare poate fi satisfăcută fie prin legături de trei centre, fie prin complexare cu donori de electroni (v. 6.2.2.3.).

Aluminiul este unul dintre elementele cele mai răspîndite în natură (7,5%) situîndu-se pe locul al treilea după oxigen şi siliciu. Cele mai importante minerale de aluminiu pot fi clasificate după cum urmează:

— aluminosilicaţi cu structură spaţială ce conţin anioni macromoleculari tridimensionali cum sînt feldspaţii ($K[AlSi_3O_8]$ -ortoclasul, $Na[AlSi_3O_8]$ -albitul, $Ca[Al_2Si_2O_8]$ -anortita), zeolioţii, ultramarinele;

— aluminosilicaţi cu structură stratificată ce conţin ioni macromoleculari bidimensionali (micele, caolinitul $Al_2[(Si_2O_5)(OH)_4]$, argilele);

— aluminosilicaţi cu structură în lanţ (spodumenul, etc.);

— corindonul α-Al_2O_3 cu varietăţi colorate avînd caracter de pietre preţioase: leucosafir-incolor, safirul-albastru, rubinul-roşu, topazul-galben, smaragdul-verde;

— bauxita $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ respectiv AlO(OH) şi hidrargilita $[Al(OH)_3]_n$;

— alte minerale ca: spinelii $M^{II}Al_2O_4$, criolitul Na_3AlF_6, etc.

Galiul, indiul şi taliul sînt elemente rare şi disperse, însoţind aproape constant zincul în blendă. În afară de aceasta, galiul mai poate fi concentrat din produsele de la prelucrarea bauxitelor şi argilelor, iar taliul mai este prezent în numeroase pirite.

Galiul în principal se recuperează din anumite subproduse rezultate la prelucrarea metalurgică a Al, Zn și Pb, așa cum arată schema din figura 14—1. La prelucrarea bauxitelor cu soluții alcaline prin procedeul Bayer, 70% din Ga se concentrează în soluțiile de aluminat de sodiu, sub formă de galat de sodiu ($NaGaO_2$) solubil cu 0,15—0,20 g/l, restul rămînînd în șlamul roșu. Din soluțiile de aluminat, galiul se izolează sub forma unor produse îmbogățite prin:

— *precipitare fracționată* cu $Ca(OH)_2$ și CO_2 la un pH determinat, mai întîi a $nCaO \cdot Al_2O_3 \cdot mH_2O$ și apoi a $nCaO \cdot Ga_2O_3 \cdot mH_2O$ cu 1% Ga;

— *electrochimic pe catod de mercur*, rezultînd un amalgam cu 0,5—1% Ga, care ulterior se tratează cu NaOH 10% și șpan de fier spre a trece galiul sub formă de galat în soluție;

— *cementarea soluțiilor de aluminat și galat* de sodiu cu amalgam de mercur, rezultînd amalgam de galiu;

— *extracție ca 8-oxichinolat de galiu* în cloroform la $pH \sim 2$.

La electroliza aluminei, 50—60% din Ga trece în aliajul anodic (Al cu 0,1—0,3% Ga) iar restul se repartizează între electrolit, spume și prafuri volatile. Aliajul anodic se tratează fie cu H_2SO_4 6,2—7,2 N iar galiul se extrage cu butilacetat în prezență de NaCl, fie cu HCl și răcire pentru cristalizarea $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ce se separă prin filtrare.

Concentratele zincoase prăjite se leșiază cu H_2SO_4, rezultînd un nămol plumbos (Zn, Pb, Cd, SiO_2, Fe_2O_3, Ga, In, Ge). Prin tratare cu H_2SO_4 la 80°C în prezență de SO_2, după filtrare și neutralizare la $pH \sim 5 - 5{,}5$ se obține un precipitat bogat în Ga(0,1—0,2%) cu 0,2—0,3% Ge și 0,1—0,2% In.

În procesul topirii aglomeratelor plumboase în cuptoare cu cuvă, galiul trece în zgură, din care se volatilizează 60—80% sub formă de oxizi (procedeul Fühming).

Cenușile rezultate la arderea cărbunilor în scopuri energetice, conțin circa 0,1% Ga, din care elementul în cauză se extrage prin topire reducătoare în amestec cu oxid de cupru sau prin atac cu HCl.

Principala sursă de materii prime utilizată pentru extragerea indiului, o constituie deșeurile și supraprodusele rezultate în uzinele metalurgice de zinc, plumb și cupru. În procesul de preparare al minereurilor și concentratelor de sulfuri metalice neferoase, indiul se concentrează cu prioritate în concentratul zincos 80—90%, iar la prelucrarea acestora în aliajul Pb-Zn, rezultat la rectificarea zincului brut. Concentrarea indiului din plumbul bogat în indiu se face prin oxidarea selectivă a indiului, prin rafinare termică oxidantă sau clorurantă și prin rafinare electrolitică selectivă. În rafinarea oxidantă selectivă, indiul împreună cu alte metale mai active decît plumbul se oxidează prin barbotare de aer sau abur la 850—900°C (procedeul ICECHIM) trecînd într-o scoarță oxidică practic insolubilă în plumbul lichid, ce plutește la suprafața plumbului. Procedeul de oxidare clorurantă se bazează pe capacitatea mare a indiului de a forma combinații complexe în prezența clorurilor metalelor alcaline de tipul $M^I[InCl_4]$, unde: $M^I = Na, K$. Operația se efectuează la temperaturi cît mai joase posibil pentru ca procesul de clorurare selectivă să fie cît mai complet și pierderile de indiu prin volatilizare să fie cît mai mici. Plumbul cu conținut de 4—5% In, 10% Sn și 4—5% Sb se rafinează electrolitic în mediu de acid fluorosilicic. Indiul se concentrează 70—80% în nămolul anodic și 20—30% în

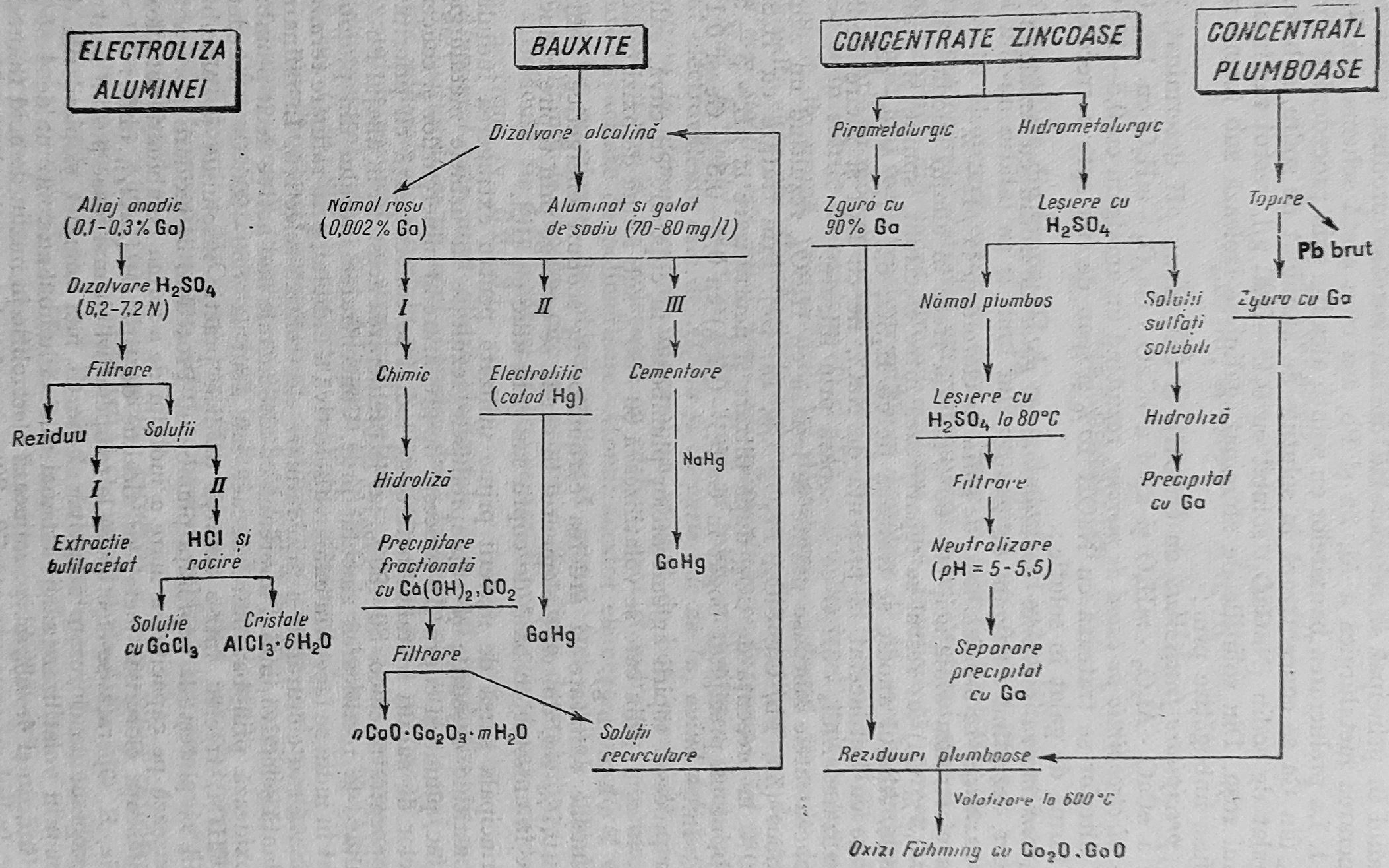

ELECTROLIZA ALUMINEI
Aliaj anodic (0,1-0,3% Ga)
Dizolvare H₂SO₄ (6,2-7,2 N)
Filtrare
Reziduu
Soluții
I
II
Extracție butilacetat
HCl și răcire
Soluție cu GaCl₃
Cristale AlCl₃·6H₂O
BAUXITE
Dizolvare alcalină
Nămol roșu (0,002% Ga)
Aluminat și galat de sodiu (70-80 mg/l)
I
II
III
Chimic
Electrolitic (catod Hg)
Cementare
Hidroliză
NaHg
Precipitare fracționată cu Ca(OH)₂, CO₂
GaHg
GaHg
Filtrare
nCaO·Ga₂O₃·mH₂O
Soluții recirculare
CONCENTRATE ZINCOASE
Pirometalurgic
Hidrometalurgic
Zgură cu 90% Ga
Leșiere cu H₂SO₄
Nămol plumbos
Soluții sulfați solubili
Leșiere cu H₂SO₄ la 80°C
Hidroliză
Filtrare
Precipitat cu Ga
Neutralizare (pH = 5-5,5)
Separare precipitat cu Ga
CONCENTRATE PLUMBOASE
Topire
Pb brut
Zgura cu Ga
Reziduuri plumboase
Volatizare la 600 °C
Oxizi Fühming cu Ga₂O . GaO

Fig. 14.1 Schema tehnologiilor de extracție a galiului de la metalurgia neferoaselor.

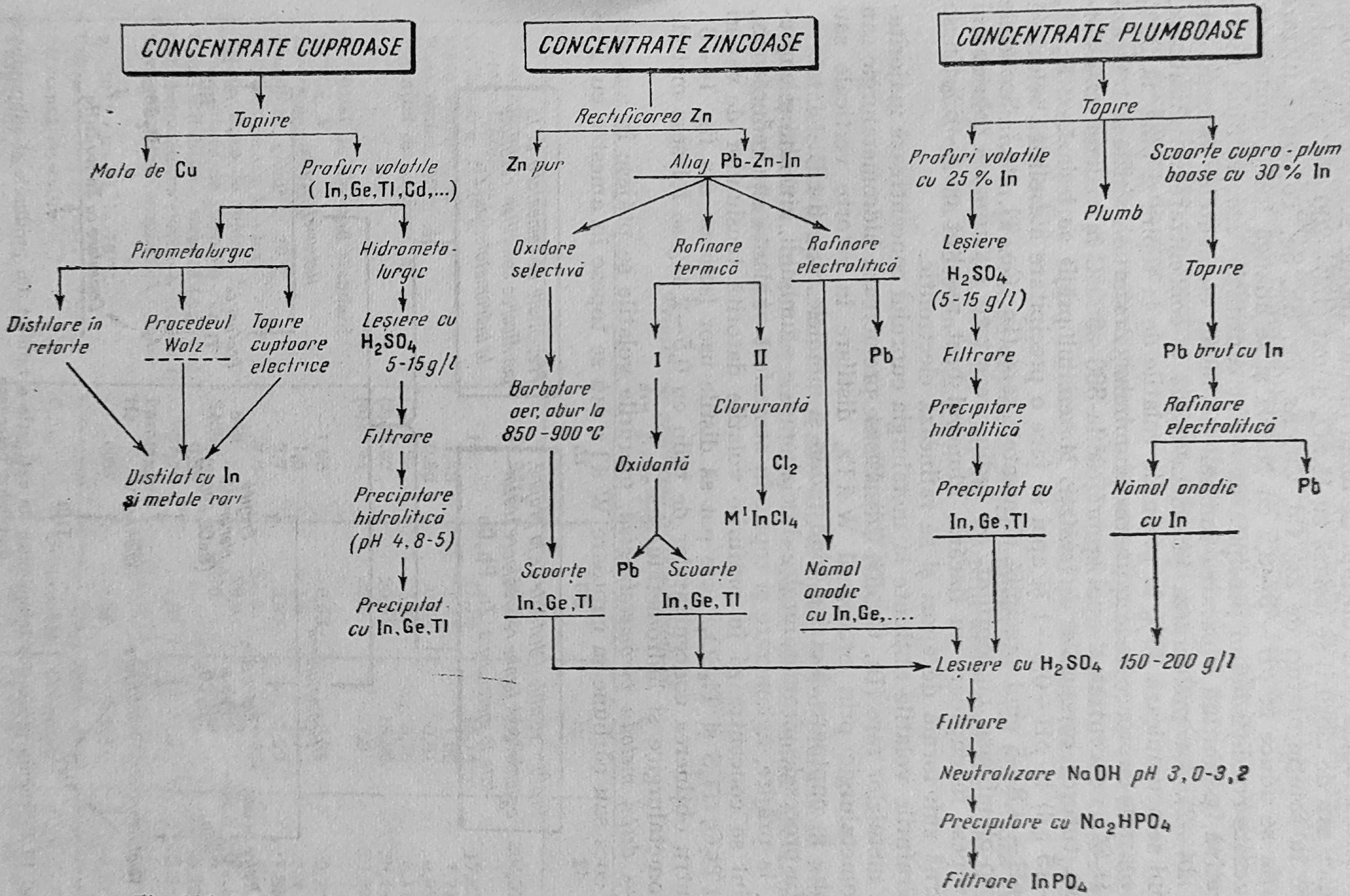

CONCENTRATE CUPROASE
Topire
Mata de Cu
Prafuri volatile (In, Ge, Tl, Cd,...)
Pirometalurgic
Hidrometalurgic
Distilare în retorte
Procedeul Walz
Topire cuptoare electrice
Distilat cu In şi metale rare
Leşiere cu H_2SO_4 5-15 g/l
Filtrare
Precipitare hidrolitică (pH 4,8-5)
Precipitat cu In, Ge, Tl
CONCENTRATE ZINCOASE
Rectificarea Zn
Zn pur
Aliaj Pb-Zn-In
Oxidare selectivă
Rafinare termică
Rafinare electrolitică
Barbotare aer, abur la 850-900 °C
I
II
Clorurantă
Oxidantă
Cl_2
M^IInCl_4
Pb
Zgură In, Ge, Tl
Pb
Zgură In, Ge, Tl
Nămol anodic cu In, Ge,....
CONCENTRATE PLUMBOASE
Topire
Prafuri volatile cu 25 % In
Plumb
Zguri cupro-plumboase cu 30 % In
Leşiere H_2SO_4 (5-15 g/l)
Filtrare
Precipitare hidrolitică
Precipitat cu In, Ge, Tl
Topire
Pb brut cu In
Rafinare electrolitică
Nămol anodic cu In
Pb
Leşiere cu H_2SO_4 150-200 g/l
Filtrare
Neutralizare NaOH pH 3,0-3,2
Precipitare cu Na_2HPO_4
Filtrare $InPO_4$

Fig. 14.2 Schema tehnologiilor de extracţie a indiului din produsele şi subprodusele metalurgiei neferoaselor.

electrolit. Produsele cu conţinut de indiu (nămol anodic, scoarţe plumboase, oxidice sau de cloruri) se leşiază cu H_2SO_4 diluat (150—200 g/l) cînd indiul trece în soluţie alături de Zn, Cd, Cu, As, Fe, Sb, Se, Te. După filtrare soluţia se aduce la $pH \sim 3-3{,}2$ cu NaOH şi se adaugă fosfat monosodic. În aceste condiţii indiul precipită ca fosfat cantitativ, reacţia fiind foarte selectivă, permiţînd separarea indiului de restul elementelor (schema din fig. 14—2). La prelucrarea pirometalurgică a concentratelor plumboase, indiul se acumulează 25% în prafurile volatile de la topire şi pînă la 30% în scoarţele cuproase de la rafinarea plumbului. Prafurile volatile se tratează cu H_2SO_4 concentrat şi apoi se prăjesc la 350—360°C în vederea transformării tuturor compuşilor în sulfaţi. Materialul prăjit se leşiază cu H_2SO_4 (5—15 g/l) la $pH \sim 0{,}5-1$ şi apoi se face o precipitare hidrolitică selectivă la $pH \sim 4{,}8-5$ cînd precipită elementele rare (In, Ge, Tl, etc.). Scoarţele cupro-plumboase cu conţinut de indiu, rezultate la afinarea plumbului se topesc în cuptoare cu flacără. Plumbul brut rezultat cu 5—6% In se toarnă sub formă de anozi şi se rafinează electrolitic.

Prafurile volatile obţinute la metalurgia cuprului concentrează majoritatea metalelor rare (In, Ge, Tl, Cd). Ele se prelucrează hidrometalurgic sau pirometalurgic prin procedeul Wälz, distilare în retorte verticale sau topire în cuptoare electrice, cînd indiul şi metalele rare distilă.

În procesele pirometalurgice de elaborare a plumbului, zincului şi cuprului, la prăjire, aglomerare şi topire în atmosferă oxidantă sau reducătoare, taliul se concentrează în prafurile volatile datorită tensiunilor de vapori ale Tl_2O, Tl_2S şi Tl_2SO_4, care pot să distile uşor (schema din fig. 14—3). Pentru obţinerea concentratelor de taliu cu 0,5—2,4% se folosesc metode pirometalurgice şi hidrometalurgice:

— *după metoda pirometalurgică*, prafurile volatile se prăjesc în amestec cu cocs sau cărbune în cuptoare Wälz sau se topesc în amestec cu PbS

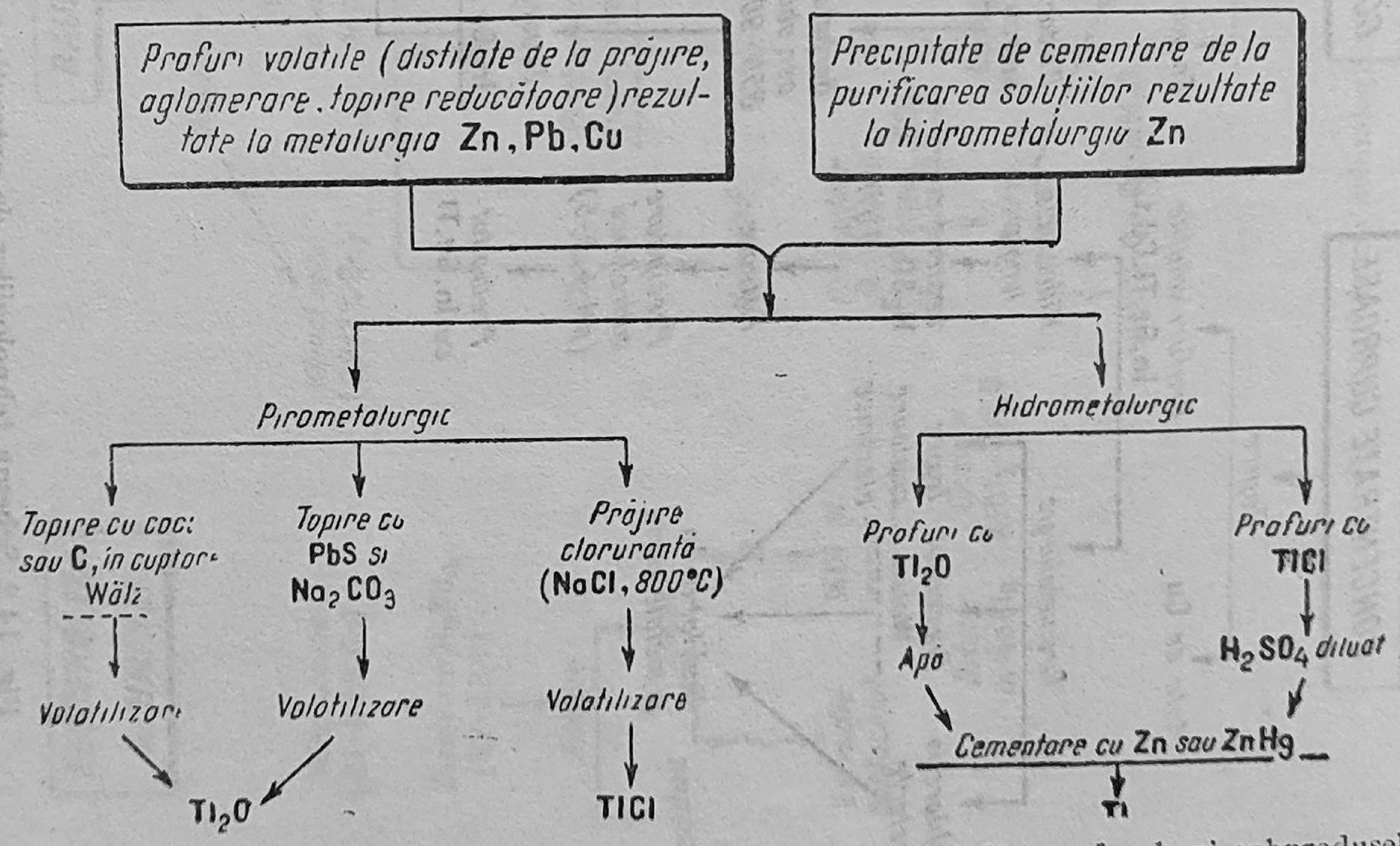

Prafuri volatile (distilate de la prăjire, aglomerare, topire reducătoare) rezultate la metalurgia Zn, Pb, Cu
Precipitate de cementare de la purificarea soluţiilor rezultate la hidrometalurgia Zn
Pirometalurgic
Hidrometalurgic
Topire cu cocs sau C, în cuptor Wälz
Topire cu PbS şi Na_2CO_3
Prăjire clorurantă (NaCl, 800°C)
Prafuri cu Tl_2O
Prafuri cu TlCl
Apă
H_2SO_4 diluat
Volatilizare
Volatilizare
Volatilizare
Cementare cu Zn sau ZnHg
Tl_2O
TlCl
Tl

Fig. 14.3 Schema proceselor tehnologice de extracţie a taliului din produsele şi subprodusele metalelor neferoase.

şi Na_2CO_3. Drept rezultat, 90—95% din taliu se volatilizează ca Tl_2O. După alte procedee, se execută o prăjire clorurantă cu NaCl la 800—900°C cînd se volatilizează taliul sub formă de clorură taloasă TlCl;

— *metodele hidrometalurgice* tratează prafurile volatile ce conţin Tl_2O cu apă, iar cele cu TlCl cu acid sulfuric diluat, după care taliul se separă prin precipitare cu reactivi chimici adecvaţi sau prin cementare cu zinc sau amalgam de zinc.

Concentratele de taliu obţinute prin aceste procedee, se tratează cu acid sulfuric, apoi se prăjesc la 300—350°C după care sulfatul de taliu solubil se extrage cu apă. Cuprul, zincul şi cadmiul se îndepărtează prin precipitare cu carbonat.

Aluminiul în prezent se obţine la scară industrială prin electroliza Al_2O_3 în criolită topită (4.4.1.3.) iar Ga, In, Tl prin reducerea oxizilor la cald în atmosferă de hidrogen (4.2.1.4.).

14.2.2. PROPRIETĂŢI FIZICE

Metalele din grupa aluminiului sînt alb-argintii, taliul prezentînd nuanţe cenuşiu-albăstrui, în aer închizîndu-se la culoare şi devenind asemănător cu plumbul (tabela 14—1).

Tabela 14—1

Principalele proprietăţi fizice ale metalelor din grupa III-*A*

	Al	Ga	In	Tl
Masa atomică	26,9815	69,72	114,82	204,37
Volumul atomic, cm^3/atom.g. la 20°C	10	11,76	15,74	17,25
Raza atomică, Å	1,43	1,41	1,66	1,71
Raza ionică, M^{3+}, Å,	0,50	0,62	0,81	0,95
Potenţial de ionizare, eV	(1) 5,98 (2) 18,82 (3) 28,44	6,00 20,51 30,6	5,79 18,86 27,9	6,11 20,45 29,27
Potenţial de electrod standard M^{3+}/M, V	−1,66	−0,53	−0,34	−0,72
Electronegativitate	1,5	1,6	1,7	1,8
Densitate, g/cm^3 la 20°C	2,7	5,93	7,29	11,85
Duritate (scara Mohs)	2,6	2—3	1,1—1,2	1,5
Temperatura de topire, °C	660	29,8	156	449
Temperatura de fierbere, °C	2450	2070	2100	1390
Conductibilitatea termică (Ag = 1)	0,55	—	—	0,12
Conductibilitatea electrică, (Hg = 1)	37,7	1,87	11,2	5,3
Susceptibilitate magnetică	Paramagnetic	← Diamagnetice →		
$\chi \cdot 10^{-6}$ · u.e.m. la 18°C	0,65	−0,24	−0,11	−0,24
Culoare	← Alb-argintie →			
Structură cristalină	C.f.c.	Ortorombic	Ortorombic	α-h.c. β-c.f.c.
Răspîndire, %	7,57	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$

Aluminiul are structură cubică cu fețe centrate, Ga și In ortorombică iar Tl se prezintă în două forme polimorfe: una α-hexagonală și alta β-cubică cu fețe centrate. Cu excepția aluminiului, metal ușor ($D = 2,7$), Ga, In și Tl se află printre metalele grele, densitatea Tl(11,85) fiind asemănătoare cu a plumbului (11,34). Aceste metale sînt moi, In și Tl mai moi chiar decît plumbul, în opoziție cu Ga, sfărîmicios. Cel mai dur dintre ele este aluminiul (2,6) și totodată cel mai maleabil, putînd fi tras în fire și foițe cu grosimea ce poate ajunge la 0,00063 mm. Spre deosebire de Al, In și Tl cu puncte de topire cuprinse între 156°—660°C, *Ga prezintă un punct de topire neobișnuit de mic 29,8°C și punct de fierbere foarte înalt 2070°C*. Grație acestei proprietăți el este utilizat în termometre pentru evaluarea temperaturilor cuprinse în domenii de 500°—1000°C. Galiul mai are și tendință accentuată de supratopire, putînd rămîne în stare lichidă după topire la temperatura camerei, timp îndelungat. Prin încălzire In sublimează în vid la 900°C iar Tl se volatilizează la 174°C.

Dintre ele Al are cea mai mare conductibilitate electrică, ea fiind puțin mai mare decît jumătate din valoarea cuprului, iar a indiului este de circa cinci ori mai mică decît a cuprului. Ga și Tl au conductibilități electrice mici. Aluminiul este un metal paramagnetic iar Ga, In și Tl diamagnetice. Toate aceste metale au proprietatea de a forma aliaje (tabela 14—2), dintre care cele mai importante sînt cele de Al cu Si, Al cu Cu, Al cu Mg și Al cu Zn. Aliajele de Ga cu Al, Bi, Pb, Sn, Cd, Zn, In, Tl, Mg se caracterizează prin puncte de topire mici. De exemplu, eutecticul de Ga-In-Sn-Zn se topește la 3°C iar cel de Ga-In-Sn la 10,8°C. Aliajele de In cu Pb, Sn, Ga, Zn, Cd, Cu, Ag, Au, Mg, Al, etc., de asemenea sînt ușor fuzibile, fiind utilizate pentru lipituri. Aliajele de Tl cu Cu, Pb, Hg, Sn, Sb se remarcă printr-o mare stabilitate din punct de vedere chimic.

Tabela 14—2

Principalele aliaje de aluminiu

Denumirea	*Compoziția, %*
Aliaj de pistoane	9—11Cu; 0,22Si; 0,3Mg; rest Al
Aliaj *BS*	0,2 Si; 0,2—0,5 Mn; 4,8—10 Mg; rest Al
Alnico (magneți)	60—63 Fe; 5—5,5 Co; 20—28 Ni; 9—12 Al
Aludur 533	0,3—1 Si; 0,3—8 Mn; 0,5—1,3 Mg; rest Al
Anticorodal *G*	2 Si; 0,6—0,8 Mn; 0,7 Mg; 0,1—0,2 Ti; rest Al
Duraluminiu	2,5—5,5 Cu; 0,2—1 Si; max. 1,2 Mn; 0,2—2 Mg; rest Al
Duraluminiu *K*	0,3—1,5 Si; max. 1,5 Mn; 0,5—2 Mg; rest Al
Duraluminiu *W*	3,5—4,5 Cu; 1—1,8 Mg; 1,8—2,2 Ni; rest Al
Hydronalium	0,2—1 Si; 0,2—0,5 Mn; 3—12 Mg; rest Al
Magnalium	70—98 Al; 2—30 Mg; adaus de Sb, Cu, W, Cr, Ni
Osmagal	1,8 Mn; rest Al
Silumin	13 Si; rest Al

1.4.2.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

În aer, la temperaturi obișnuite Al, Ga și In se acoperă cu ușurință cu o peliculă foarte subțire de oxizi care le protejază de oxidarea ulterioară. Taliul nu se oxidează în aer uscat, dar în prezența umidității oxidarea este rapidă, fapt pentru care se păstrează sub glicerină. Din cauza stratului protector de oxizi, Al, Ga și In nu descompun apa la rece sau la cald. Taliul metalic în apă se corodează, iar la cald descompune vaporii de apă. Prin tratarea aluminiului cu o soluție de cianură sau clorură mercurică, în urma formării unui amalgam, acesta devine mai activ și descompune apa cu degajare de hidrogen. Pulberea de Al și foițele subțiri, încălzite în flacără se aprind și ard cu flacără luminoasă trecînd în Al_2O_3. Avînd mare afinitate pentru oxigen, el dislocuiește metalele din oxizii lor în reacții foarte exoterme (4—77), astfel de reacții stînd la baza procedeelor de preparare a metalelor prin aluminotermie. Asemănător, prin încălzire In arde cu flacără violetă dînd In_2O_3 iar Tl se transformă în Tl_2O dacă încălzirea se face la 140 °C și în Tl_2O_3 la temperaturi înalte. Singur Ga prin încălzire chiar la roșu se acoperă cu o peliculă protectoare și nu mai suferă oxidări ulterioare.

Aluminiul metalic încălzit la roșu arde în halogeni formînd AlF_3, Al_2X_6, unde: $X = Cl$, Br, I, reacția fiind însoțită de mare degajare de căldură și lumină. Ga, In și Tl nu se combină direct cu fluorul.

Metalele din grupa aluminiului, combinîndu-se cu hidrogenul se transformă în compuși moleculari covalenți de forma MH_3 care au tendința de a polimeriza $(MH_3)_n$, substanțe solide, albe, amorfe, nevolatile (7.2.3.) ce se obțin pe căi indirecte.

Cu azotul molecular la cald nu se combină direct decît Al, formînd AlN. Azoturile de Ga și In se obțin prin încălzirea metalelor respective în amoniac gazos la 1200 °C. La cald, elementele din grupa aluminiului se combină direct cu sulful rezultînd compuși de forma: Al_2S_3, Ga_2S_3 și In_2S_3 și Tl_2S și cu fosforul: AlP, GaP, InP. Taliul avînd solubilitate mică în fosfor, generează numai aliaje fosfor-taliu. Din această grupă numai Al reacționează direct cu carbonul cînd se obține Al_4C_3 la temperaturi de 1800 °—2000 °C.

Acizii tari, cu excepția HNO_3 diluat și concentrat, dizolvă Al formînd sărurile corespunzătoare. *Acidul azotic concentrat pasivizează Al,* fapt pentru care el este utilizat la construcția de recipiente necesare transportului de acid azotic. Ga metalic se dizolvă ușor în HCl cu degajare de hidrogen, precum și în HF concentrat, sau în apă regală. Cu acidul azotic reacționează slab. In și Tl reacționează cu toți acizii minerali, primul numai la cald iar Tl transformîndu-se în toate cazurile în compuși în starea de oxidare (I).

Al și Ga sînt atacate de soluțiile de hidroxizi alcalini formînd *hidroxoaluminați* de tipul $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$, respectiv *hidroxogalați* $[Ga(OH)_4(H_2O)_2]^-$, cu degajare de hidrogen:

$$Al + NaOH + 5H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + 3/2H_2 \qquad (14-1)$$

Spre deosebire de aceștia, In și Tl nu se dizolvă în soluțiile alcaline nici la cald și nici în amoniac lichid.

Unele combinații de Tl(I) cum sînt: Tl_2O, $TlOH$, $TlOC_2H_5$, Tl_2CO_3, *se aseamănă cu combinațiile corespunzătoare ale metalelor alcaline,* iar *halogenurile cu cele de argint.* De exemplu, spre deosebire de $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$ și $In(OH)_3$ precipitate albe gelatinoase, cu caracter amfoter, taliul mai formează pe lîngă $Tl(OH)_3$ și *TlOH, bază puternică* ușor solubilă în apă, *asemănătoare cu NaOH și KOH,* ce are proprietatea de a trece rapid în Tl_2CO_3 prin absorbție de CO_2. Acesta din urmă, reamintește carbonații alcalini ușor solubili în apă cu reacție puternic bazică, atacă sticla și porțelanul, iar prin încălzire se descompune cu degajare de CO_2.

Halogenurile de Tl(I) de tipul TlX sînt precipitate brînzoase greu solubile în apă, cu excepţia fluorurii uşor solubilă, toate avînd proprietăţi apropiate halogenurilor corespunzătoare de argint. În opoziţie cu acestea, halogenurile de Al, Ga şi In în starea de oxidare (III) sînt de regulă dimeri M_2X_6 covalenţi spre deosebire de AlF_3 ionică (9.3.3.).

Sulfaţii lor sînt substanţe cristaline, solubile în apă ce cristalizează cu un număr mare de molecule de apă ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $In_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$, $Tl_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$). Ei formează alauni de tipul $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, izomorfi, cristalizaţi în octaedrii foarte divers coloraţi (10.4.2.3.)

Elementele metalice din grupa III *A* (Al, Ga, In, Tl) au tendinţa de a forma combinaţii complexe din grupele:

— acidosărurilor de tipul: $M^I[M^{III}X_4]$, unde X = F, Cl, Br, I cînd: M^{III} = Al; X = F, Cl pentru M^{III} = Ga, In, şi X = Cl, Br pentru M^{III} = Tl;

— acidosăruri de tipul: $M^I_3[MX_6]$, unde: X = F, Cl, Br, I pentru Al, X = F, Cl pentru Ga, In şi X = Cl, Br, I pentru Tl;

— hidroxocomplecşi de tipul $M^I[M^{III}(OH)_4(H_2O)_2]$, unde: M^{III} = Al, Ga, In;

— chelaţi cu oxina, acetilacetonatul, etc.

Dintre compuşii metalorganici cei mai importanţi sînt cei de Al de tipul $RAlCl_2$, R_2AlCl şi R_3Al.

14.2.4. ÎNTREBUINŢĂRI

Aluminiul este cel mai important metal al tehnicii moderne, el şi aliajele sale avînd o mare aplicabilitate în metalurgie la construcţia de motoare, maşini, avioane, vagoane, cisterne, în industria chimică, alimentară, electrică, electronică, a materialelor de construcţii, în tehnica nucleară etc., Dintre aliajele sale cele mai utilizate sînt duraluminiul cu 3—5% Cu, 1% Mg, 0,5—0,8% Mn, magnaliul cu 3—20% Mg, şi altele.

Ga, In şi Tl se utilizează ca aliaje cum sînt In-Sn şi Tl-Hg pentru termometre, aliaje uşor fuzibile, compuşi intermetalici de galiu şi taliu, ca semiconductori, iar galiul şi indiul sînt elemente foarte apreciate la fabricarea oglinzilor de calitate superioară cu indice de reflexie mare.

14.3. METALELE DIN GRUPA IV A

$_{32}Ge$	[Ar] $3d^{10}$ $4s^2p^2$	II, IV
$_{50}Sn$	[Kr] $4d^{10}$ $5s^2p^2$	II, IV
$_{82}Pb$	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2p^2$	II, IV

14.3.1. GENERALITĂŢI

Structural, metalele din grupa germaniului, posedă patru electroni valenţiali, dintre care doi, situaţi în orbitalii *ns* din ultimul înveliş, avînd spinii antiparaleli, iar ceilalţi doi în orbitalii *np* ocupaţi cu cîte un singur electron cu spinii paraleli.

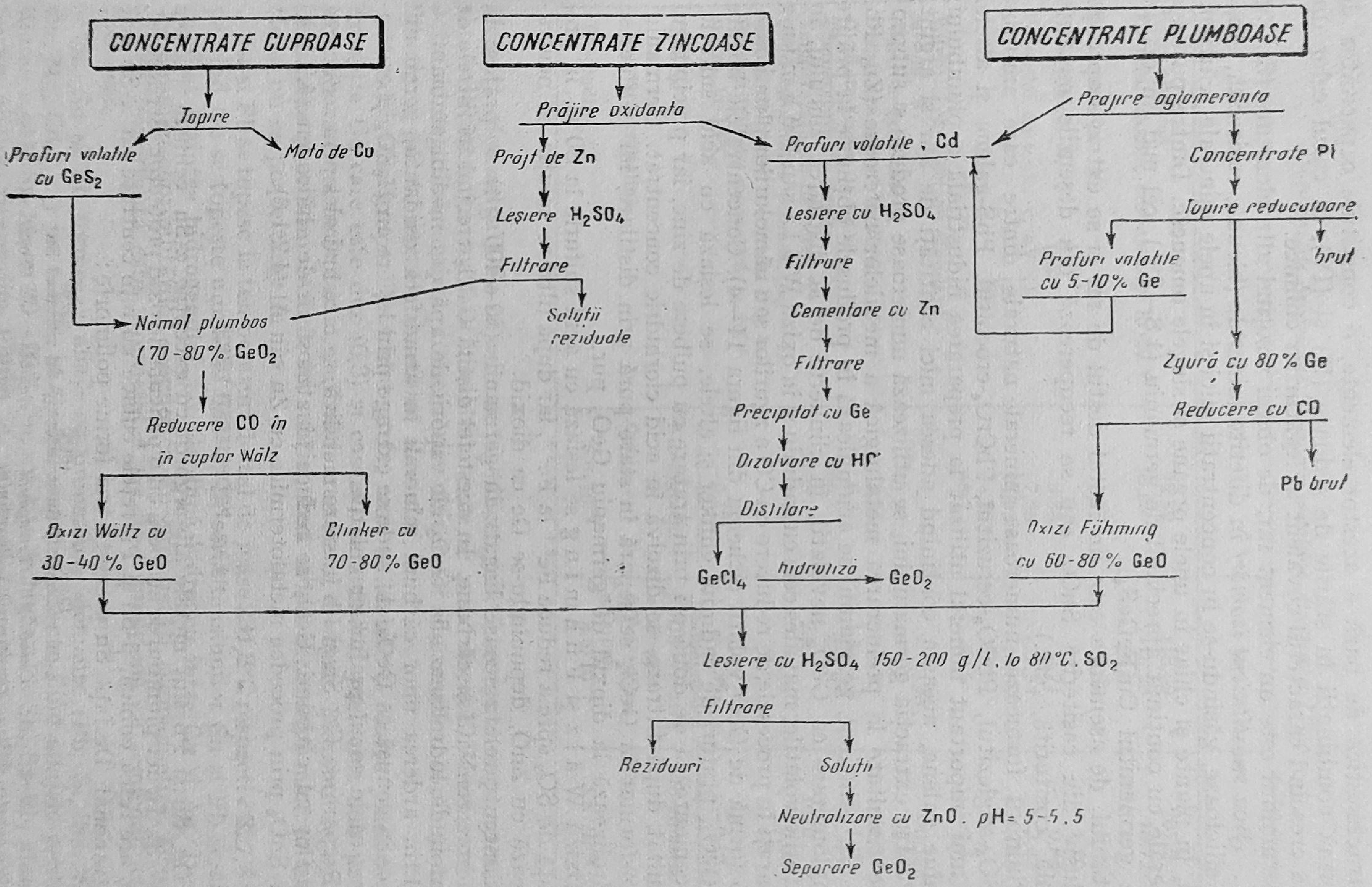

CONCENTRATE CUPROASE
CONCENTRATE ZINCOASE
CONCENTRATE PLUMBOASE
Topire
Profuri volatile cu GeS_2
Mată de Cu
Nămol plumbos (70-80% GeO_2
Reducere CO în în cuptor Wälz
Oxizi Wältz cu 30-40% GeO
Clinker cu 70-80% GeO
Prăjire oxidanta
Prajf de Zn
Leşiere H_2SO_4
Filtrare
Soluţii reziduale
Profuri volatile , Cd
Lesiere cu H_2SO_4
Filtrare
Cementare cu Zn
Filtrare
Precipitat cu Ge
Dizolvare cu HCl
Distilare
$GeCl_4$
hidroliză
GeO_2
Prajire aglomeranta
Concentrate Pb
Topire reducatoare
Profuri volatile cu 5-10% Ge
brut
Zgură cu 80% Ge
Reducere cu CO
Pb brut
Oxizi Führning cu 60-80% GeO
Lesiere cu H_2SO_4 150-200 g/l, la 80°C, SO_2
Filtrare
Reziduuri
Soluţii
Neutralizare cu ZnO, pH= 5-5,5
Separare GeO_2

Fig. 14.4 Schema tehnologiilor de extracţie a germaniului din subprodusele de la metalurgia neferoaselor.

Caracteristica de bază a acestor elemente, o constituie capacitatea de a forma combinaţii în stările de oxidare (II) şi (IV), în cazul celor din urmă crescînd caracterul covalent al legăturilor chimice.

Germaniul este un element rar, de obicei însoţind alte elemente (Si, Zn, Fe, . . .) ca *substituient izomorf* în diferite minerale (blendă, casiterită, etc.), roci silicioase, găsindu-se în concentraţii mici şi în apele minerale, cărbuni, ţiţei, în plante şi chiar în unele organe şi sîngele omenesc. Dintre puţinele minerale cu conţinut apreciabil de germaniu (1,8—8%), cel mai important este germanitul Cu_2FeGeS_4.

Staniul, de asemenea este un metal destul de rar şi se extrage aproape exclusiv din casiterită SnO_2, sau se recuperează din deşeurile metalice (tablă cositorită, etc.)

Plumbul formează numeroase minerale naturale dintre care amintim $PbSO_4$-anglezitul, $PbCO_3$-ceruzitul, $PbCrO_4$-crocoitul, PbS-galena şi altele. Cel mai important mineral utilizat la prepararea industrială a plumbului, rămîne galena, aceasta conţinînd adesea mici cantităţi de aur şi argint.

Pentru extracţia germaniului, se utilizează numeroase produse şi subproduse rezultate la prelucrarea metalurgică a metalelor neferoase (Zn, Pb, Cu). În principal, germaniul se acumulează în produsele obţinute la prăjire şi aglomerare ca GeO_2 nevolatil, în clinkerul de la distilarea zincului, în prafurile volatile, mai ales cele cu cadmiu şi în oxizii Wälz sau Fühming separaţi în procesele de reducere cu CO a zgurilor sau nămolurilor plumboase, sub formă de GeO volatil (schema din figura 14—4). Concentratele bogate în GeO_2, prafuri de cadmiu, clinker şi altele, se leşiază cu acid sulfuric, se cementează de două ori prin tratare cu pulbere de zinc, iar precipitatul rezultat după filtrare, se dizolvă în acid clorhidric concentrat. Germaniul transformat în $GeCl_4$ se separă în stare pură prin distilare, iar în final se hidrolizează la dioxid de germaniu GeO_2 pur.

Oxizii Wälz şi Fühming se leşiază cu acid sulfuric la 80°C, în prezenţă de SO_2 spre a reduce Fe^{3+} la Fe^{2+}, iar după filtrare soluţia se neutralizează cu ZnO, depunîndu-se Ge ca dioxid.

Concentratele zincoase bogate în germaniu (50—400 g/t) se prăjesc în amestec cu NaCl şi cărbune. În acest fel distilă $GeCl_4$ trecînd în filtrele de praf unde hidrolizează la GeO_2 cu vaporii de apă din mediul ambiant.

Prin arderea unor cărbuni minerali în atmosferă oxidantă, germaniul trece în cenuşă ca GeO_2, de unde se extrage prin leşiere cu H_2SO_4 şi cementare, ca în cazul prafurilor volatile.

Prepararea Ge, Sn şi Pb în stare metalică, se face mai ales prin reducerea oxizilor cu cărbune. GeO_2 se reduce în atmosferă de hidrogen (4.2.1.4.) iar SnO_2 prin procedee metalotermice cu Zn sau Al (4.2.1.6).

14.3.2. PROPRIETĂŢI FIZICE

Ge, Sn şi Pb sînt metale alb-argintii cu excepţia α-Sn cenuşiu (tabela 14—3). În aer plumbul se acoperă cu o peliculă de oxid protector. Structural, Ge are reţea cubică, β-Sn şi Pb reţele cubice cu feţe centrate iar α-Sn este tetragonal. De fapt Sn prezintă trei forme polimorfe:

$$\underset{\substack{\textit{Cubic}\\ \textit{cenuşiu}}}{\alpha\text{-Sn}} \xrightleftharpoons{13{,}2\,^\circ C} \underset{\substack{\textit{Tetragonal}\\ \textit{alb-argintiu}}}{\beta\text{-Sn}} \xrightleftharpoons{161\,^\circ C} \underset{\substack{\textit{Rombic}\\ \textit{fragil}}}{\gamma\text{-Sn}} \xrightleftharpoons{232\,^\circ C} \underset{\textit{Topit}}{\text{Sn}}$$

Tabela 14–3

Principalele proprietăți fizice ale metalelor din grupa IV A

	Ge	Sn	Pb
Masa atomică	72,59	118,69	207,2
Volumul atomic, cm^3/atom.g. la 20 °C	13,55	16,23 20,3	18,72
Raza atomică, Å	1,37	1,62	1,75
Raza ionică, Å, M^{2+}	—	—	1,20
Raza ionică, Å, M^{4+}	0,53	0,71	0,84
Potențial de ionizare, eV (1)	7,88	7,34	7,42
(2)	15,93	14,63	15,03
(3)	34,23	30,6	32,0
(4)	45,7	39,6	42,3
Potențial de electrod standard, M^{2+}/M, V	—	−0,136	−0,126
Electronegativitate	1,8	1,8	1,9
Densitatea, g/cm^3 la 20 °C	5,35	5,7	11,34
Duritate (scara Mohs)	6,3	1,5–1,8	1,5
Temperatura de topire, °C	958	231,8	327,5
Temperatura de fierbere, °C	2708	2362	1620
Conductibilitatea termică (Ag = 1)	0,14	0,15	0,08
Conductibilitatea electrică, (Hg = 1)	—	7,2	4,6
Susceptibilitate magnetică, $\chi \cdot 10^{-6}$. u.e.m. la 18 °C	−0,12	−0,35	−0,12
	←	Diamagnetice	→
Culoare	Alb-argintiu	β-Alb-argintiu α-Cenușiu	Alb-albastru
Structură cristalină	Cubic	β-Tetragonal α-Cubic	C.c
Răspîndire, %	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$

Deși transformarea β-Sn în α-Sn se face încet, odată începută ea progresează rapid în întreaga masă a metalului care se pulverizează. Fenomenul are acțiune negativă asupra conservării obiectelor de muzeu confecționate din Sn și poartă numele de *ciuma staniului*.

Metalele din grupa IV *A* sînt grele, moi, maleabile și foarte plastice cu excepția Ge care este dur (6,3) și casant, neputînd fi prelucrat sub presiune. Sn este cel mai plastic, putînd fi tras în foi și sîrme. Plumbul se zgîrie cu unghia și se laminează în foi subțiri, însă avînd rezistență mică la tracțiune nu se poate trage în fire.

Sn și Pb se topesc la temperaturi destul de joase 231,8°C respectiv 327,5 °C, pe cînd Ge se topește numai la 958 °C. În seria tensiunilor Sn și Pb se află imediat înaintea hidrogenului, iar Ge după hidrogen între Cu și Ag. După valoarea susceptibilităților magnetice, au proprietăți diamagnetice. Deosebit de importantă este proprietatea Ge de a funcționa ca semiconductor intrinsec.

Ge, Sn și Pb formează aliaje cu numeroase elemente (Pb, Si, Sn, Sb, Cu, Mg, Cd, . . .) (v. tabela 14.4) cele mai importante fiind aliajele pentru lipirea moale Sn-Pb cu 20–90% Sn, aliajele de lagăre Pb-Sn, Sn-Pb, alama cu Sn, aliajele tipografice Pb-Sb, etc. În cadrul aliajelor rezultă numeroase

Tabela 14—4

Aliaje de plumb şi staniu

Denumirea	*Compoziţia, %*	*Întrebuinţări*
Albo I	73,9 Pb; 5,8 Sn; 13,6 Sb; 1,7 Cu	
Aliaj Pb 97	45—98 Pb; 4—41 Sn; 2—13 Sb; 1,5—3,5 Cu	
Berzelit	13 sau 17 Cd; 1 Zn; 82 sau 86 Pb Lipit Zn	
Careco	15,5 — 16,5 Sb; 4,5 — 10 Sn; 1 — 1,2 Cu; 0—1 Cd	Lagăre
Daraco	15 Sb; 3—10 Sn; rest Pb	Lagăre
Metal alb WM5	5—1 Sn; 15,5 Sb; 73,5—78,5 Pb; 1 Cu	Lagăre
Metal de litere	55—80 Pb; 12—26 Sb; 0—22 Sn	
Metal de monezi	78 Pb; 5 Sn; 2 Cu	Monezi
Plumb tare	75—94 Pb; 6—25 Sb	Litere
Torpedo 2129	77 Pb; 20 Sb; 0,9 As; 1,8 Ni	Lagăre
Aliaj Sn 78	49—79 Sn; 12—18 Sb; 3,5—5 Cu; 0—34 Pb	
Metal-Britania	70—90 Sn; 9—24 Sb; 0—4 Cu; 0—5 Zn	Lagăre
Metal-glyko	82 Sn; 10 Sb; 8 Cu	Lagăre
Metal-regel	83 Sn; 11 Sb; 6 Cu	Lagăre
Staniu sudabil	25—90 Sn; 75—10 Pb	
Metal-alb WM-80	80 Sn; 11—12 Sb; 6—9 Cu; 0—2 Pb	Lagăre

combinaţii intermetalice cum sînt: $GeCu_3$, $CaGe_2$, Mg_2Ge, GeU_3, Ge_2Co, Ge_2Fe, $SnSb_2$, Sn_3Sb, Sn_5Cu_6, etc. Plumbul are proprietatea de a atenua radiaţiile electromagnetice X şi γ, fapt pentru care este utilizat la confecţionarea ecranelor de protecţie biologică.

14.3.3. PROPRIETĂŢI CHIMICE

În aer umed sau uscat Ge şi Sn sînt stabili, deoarece se acoperă cu o peliculă protectoare de oxizi. Încălziţi puternic peste 700 °C se transformă în oxizi GeO_2 şi SnO_2. Plumbul sub acţiunea aerului umed ce conţine CO_2 se acoperă cu un strat de carbonat bazic $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Germaniul şi staniul nu reacţionează cu apa decît la temperaturi ridicate:

$$M + 2H_2O \xrightarrow{200\,°C} MO_2 + 2H_2 \tag{14—2}$$

iar plumbul numai în prezenţa oxigenului, sau la temperaturi ridicate:

$$Pb + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow Pb(OH)_2 \tag{14—3}$$

$$Pb + H_2O \rightleftharpoons PbO + H_2 \tag{14—4}$$

La cald reacţionează cu oxigenul trecînd în oxizi de forma: GeO_2, SnO_2 PbO sau Pb_3O_4. Prin tratarea unor combinaţii intermetalice cu HCl (7—4), Ge, Sn şi Pb formează hidruri covalente în starea de oxidare (IV) de tipul MH_4, gaze incolore, uşor volatile toxice cu caracter reducător.

Cu halogenii, Ge şi Sn formează compuşi în starea de oxidare (IV) de tip GeX_4 şi SnX_4 spre deosebire de plumb la care se obţin numai halogenurile în starea de oxidare (II) de tipul PbX_2. Prin încălzire, Ge, Sn şi Pb se combină cu sulful transformîndu-se în următoarele sulfuri: GeS_2, SnS, SnS_2 şi PbS. Reţine atenţia faptul că Sn şi Pb nu se combină direct cu carbonul, siliciul, azotul, fosforul şi arsenul.

Acizii minerali diluaţi nu au acţiune asupra Ge metalic. Tratat cu HNO_3 sau H_2SO_4 concentraţi, rezultă dioxizii hidrataţi, acizii germanici de tipul $GeO_2 \cdot nH_2O$ conform reacţiilor:

$$3Ge + 4HNO_3 = 3GeO_2 + 4NO + 2H_2O \qquad (14-5)$$

$$Ge + 2H_2SO_4 = GeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O \qquad (14-6)$$

Reacţiile staniului cu acizii minerali diferă în funcţie de concentraţie şi temperatură. Astfel HCl, HNO_3 şi H_2SO_4 diluaţi la rece formează sărurile respective în starea de oxidare (II), cu degajare de hidrogen. Prin tratare cu aceiaşi acizi concentraţi la cald, se obţin sărurile respective în starea de oxidare (IV) cu excepţia reacţiei cu HCl care nu poate forma decît compuşi de tipul MCl_2.

Acidul azotic fumans, pasivizează staniul, iar apa regală îl transformă în $H_2[SnCl_6]$:

$$3Sn + 18HCl + 4HNO_3 = 3H_2[SnCl_6] + 4NO + 8H_2O \qquad (14-7)$$

Acizii clorhidric şi sulfuric diluaţi atacă superficial plumbul. Dacă sînt concentraţi, ei dizolvă la cald plumbul trecînd în $PbCl_2$ şi $PbSO_4$. Fenomenul se datoreşte faptului că sărurile obţinute iniţial se dizolvă în aceşti acizi concentraţi:

$$PbCl_2 + 2HCl = H_2[PbCl_4] \qquad (14-8)$$

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2 \qquad (14-9)$$

Acidul azotic diluat dizolvă uşor plumbul metalic pe cînd cel concentrat are acţiune redusă în urma acoperirii cu o peliculă protectoare de $Pb(NO_3)_2$ greu solubilă în HNO_3 concentrat. Acidul fluorhidric nu reacţionează cu plumbul, de aceea în lucrul cu HF se utilizează vase şi ustensile de plumb.

Hidroxizii alcalini în soluţii concentrate dizolvă Ge, Sn şi Pb cu formare de *ortogermanaţi* $M_4^IGeO_4$, *hexahidroxostanaţi* $M_2^I[Sn(OH)_6]$ şi *tetrahidroxoplumbaţi* $M_2^I[Pb(OH)_4]$:

$$Ge + 4KOH = K_4GeO_4 + 2H_2 \qquad (14-10)$$

$$Sn + 2KOH + 4H_2O \rightarrow K_2[Sn(OH)_6] + 2H_2 \qquad (14-11)$$

$$Pb + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2[Pb(OH)_4] + H_2 \qquad (14-12)$$

14.3.4. COMBINAŢII, GENERALITĂŢI

14.3.4.1. COMBINAŢII ÎN STAREA DE OXIDARE (II).

Combinaţiile germanoase şi stanoase au stabilitate redusă şi caracter puternic reducător, mai ales în mediu alcalin, cînd trec în combinaţii de Ge(IV) şi Sn(IV) mai stabile. De exemplu:

$$3Sn^{2+} + 2Au^{3+} = 3Sn^{4+} + 2Au \qquad (14-13)$$

$$3[Sn(OH)_4]^{2-} + 2Bi^{3+} + 6OH^- = 3[Sn(OH)_6]^{2-} + 2Bi \qquad (14-14)$$

Spre deosebire de acestea, combinațiile plumboase sînt stabile și manifestă caracter reducător numai față de oxidanții foarte energici. Combinațiile de Ge(II), Sn(II) și Pb(II) sînt incolore și hidrolizează cu ușurință, tendința de hidroliză fiind mai accentuată la Ge care trece în $Ge(OH)_2$ pe cînd Sn și Pb formează săruri bazice: Sn(OH)X, Pb(OH)X. În cazul Sn(II), dacă hidroliza are loc în prezență de oxigen, rezultă *acidul hexahidroxostanic* $H_2[Sn(OH)_6]$.

$$GeCl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Ge(OH)_2 + 2HCl \qquad (14-15)$$

$$MX_2 + H_2O \rightleftharpoons M(OH)X + HX; \; M = Sn, \; Pb \qquad (14-16)$$

$$SnCl_2 + 5H_2O + 1/2O_2 \rightleftharpoons H_2[Sn(OH)_6] + 2HCl \qquad (14-17)$$

Sn(II) și Pb(II) au posibilitatea de a forma complecși cu număr de coordinare 3,4 și 6 de tipul: $[M(OH)_3]^-$, $[M(OH)_4]^{2-}$, $[MX_3]^-$, $[MX_4]^{2-}$, și $[MX_6]^{4-}$. Derivații arilici și alchilici de Pb(II) sînt covalenți.

Ionul de Pb^{2+} se aseamănă în unele privințe cu ionii metalelor alcalino-pămîntoase. De exemplu izomorfismul sulfaților, carbonaților și cromaților.

Hidroxizii $Ge(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, și $Pb(OH)_2$ precipitate alb-gelatinoase, cu excepția celui de Sn roșu-portocaliu, au proprietăți amfotere în exces de hidroxizi alcalini trecînd în *tetrahidroxogermanați* $M^I_2[Ge(OH)_4]$, *tetrahidroxostanați* $M^I_2[Sn(OH)_4]$ respectiv, *tetrahidroxoplumbați* $M^I_2[Pb(OH)_4]$ conform reacției generale:

$$M(OH)_2 + 2KOH \rightleftharpoons K_2[M(OH)_4] \qquad (14-18)$$

14.3.4.2. COMBINAȚII ÎN STAREA DE OXIDARE (IV)

Combinațiile germanice și stanice au mare stabilitate spre deosebire de cele plumbice cu stabilitate redusă ce nu pot exista în soluție apoasă. Fiind oxidant cationul de Pb(IV) este folosit în numeroase reacții chimice. Ge^{4+}, Sn^{4+} și Pb^{4+} hidrolizează cu ușurință, această proprietate crescînd de la Ge la Pb, produșii de hidroliză fiind GeO_2, $H_2[Sn(OH)_6]$ respectiv SnO_2 și PbO_2 (9—36, 9—37, 9—41). Dioxizii au caracter amfoter și sub acțiunea hidroxizilor și carbonaților alcalini formează *germanați* ($M^I_2GeO_3$, $M^I_4GeO_4$, $M^I_2Ge_2O_5$, $M^I_2Ge_4O_9$, $M^I_2Ge_5O_{11}\ldots$), *stanați* ($M^I_2SnO_3$, $M^I_2[Sn(OH)_6]$), *plumbați* ($M^I_2PbO_3$, $M^I_4PbO_4$, $M^I_2[Pb(OH)_6]$).

Ge(IV), Sn(IV) și Pb(IV) au tendință accentuată de a forma complecși hexacoordinați în aranjament octaedric:

Acidocomplecși — $M^I_2[GeX_6]$; X = F, Cl; $M^I_2[SnX_6]$, X = F, Cl, Br, I;
— $M^I_2[PbX_6]$, X = F, Cl; $H_2[SnCl_6]$; $H_2[PbCl_6\cdot]$

Hexahidroxoderivați: $M^I_2[Sn(OH)_6]$; $H_2[Sn(OH)_6]$; $M^I_2[Pb(OH)_6]$

Germaniul formează cu ușurință polianioni, *izopoli-* și *heteropolianioni*, asemănîndu-se din acest punct de vedere cu Mo și W. De exemplu: $H_4[GeMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $H_4[GeW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, etc.

Dintre chelați amintim pe cei cu acetilacetona la Ge, cu ditiolul sau cu cupferona la Sn, cu ditizona la Pb, etc.

Majoritatea combinațiilor de Ge, Sn și Pb în starea de oxidare (IV) sînt covalente, în special în hidruri MH_4, halogenuri MX_4 și compuși metalorganici MR_4 (R-alchil, aril). Dintre derivații metalorganici cei mai importanți sînt derivații tetraetilici: $Ge(C_2H_5)_4$, $Sn(C_2H_5)_4$ și $Pb(C_2H_5)_4$, lichide incolore cu legături covalente, utilizați ca antidetonanți.

Acizi germanici și stanici

Dacă GeO_2 se obține pe cale umedă, pot rezulta diferiți hidrați ai lui a căror soluții apoase au caracter acid: $GeO_2 \cdot H_2O \sim H_2GeO_3$ — *acidul metagermanic*, $GeO_2 \cdot 2H_2O \sim H_4GeO_4$ — *acidul ortogermanic*, $2GeO_2 \cdot H_2O \sim H_2Ge_2O_5$ — *acidul digermanic* și alții.

Tratînd soluțiile de Sn^{4+} cu hidroxizi alcalini rezultă $H_2[Sn(OH)_6]$ — *acidul hexahidroxostanic*, gel alb, amfoter cu caracter acid. Prin uscare în aer, el pierde două molecule de apă și se transformă în $Sn(OH)_4 \sim SnO_2 \cdot 2H_2O$ — *acid ortostanic* (α-stanic).

Prin uscare pe H_2SO_4 la 100 °C, el trece în $(H_2SnO_3)_n$ — *acid metastanic* (β-*stanic*), *polimer*:

$$H_2[SnCl_6] + 6OH^- \xrightarrow{-6Cl^-} \underset{\textit{Acid hexahidroxostanic}}{H_2[Sn(OH)_6]} \xrightarrow{-2H_2O} \underset{\textit{Acid ortostanic}}{Sn(OH)_4} \xrightarrow[-H_2O]{cald} \underset{\textit{Acid metastanic}}{(H_2SnO_3)_n} \qquad (14-19)$$

Plumbul nu formează acizi ca Ge și Sn, ci săruri din cauza caracterului amfoter al PbO_2 în care predomină proprietățile acide:

$$PbO_2 + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Pb(OH)_6] \qquad (14-20)$$

14.3.5. ACȚIUNE FIZIOLOGICĂ, ÎNTREBUINȚĂRI

Din punct de vedere fiziologic, combinațiile germaniului și staniului sînt slab toxice pentru organismul omenesc, cu excepția $Sn(CH_3)_4$ și $Sn(C_2H_5)_4$ foarte toxice. În schimb, plumbul și compușii săi sînt foarte toxici pentru organismul omenesc și al animalelor, intoxicațiile cu plumb fiind cunoscute sub denumirea de saturnism.

Germaniul metalic se folosește în electrotehnică și electronică mai ales ca semiconductor.

Staniul se utilizează pe scară mare la prepararea a numeroase aliaje cum sînt bronzurile (Sn-Cu), aliajele pentru lagăre (Pb-Sb-Sn-Cu), aliaje de lipit (Pb-Sn), aliaje pentru litere de tipar (Pb-Sb-Sn), și altele.

Plumbul este solicitat în cantități mari sub formă de țevi și table la construcția instalațiilor sanitare, în industria chimică, la fabricarea acumulatorilor, ecrane de protecție contra radiațiilor, etc. Compușii acestor elemente, de asemenea, au numeroase aplicații în industria sticlei, a pigmenților și altele.

14.4. METALELE DIN GRUPA V A

${}_{51}Sb$ [Kr] $4d^{10}$ $5s^2p^3$ III, V

${}_{83}Bi$ [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2p^3$ III, V

14.4.1. GENERALITĂŢI

Electronii valenţiali ai antimoniului şi bismutului, se găsesc situaţi doi în orbitalii *ns* cu spinii antiparaleli, iar ceilalţi trei în orbitalii *np* cu spinii paraleli. Prin pierdere de trei sau cinci electroni, atomii devin ioni în stări de oxidare (III) sau (V).

Bismutul are *caracter metalic pronunţat*, pe cînd antimoniul este mai mult un element de trecere de la nemetale la metale.

Antimoniul şi bismutul se găsesc răspîndite în natură în proporţie de 1,0 · $10^{-4}\%$ respectiv 1,0 · $10^{-5}\%$ sub formă de sulfuri:

Sb_2S_3 — stibina (antimonitul); Bi_2S_3 — bismutina;
Cu_3SbS_3 — tetraedritul; Bi_2Te_2S — tetradimitul.

Minereurile şi concentratele de antimoniu, sulfuri sau oxizi, se prelucrează prin metode pirometalurgice sau hidrometalurgice. Dintre metodele pirometalurgice menţionăm:

— topirea cu licvaţie a minereurilor bogate în antimoniu, cînd se separă sub formă de Sb_2S_3;

— prăjirea volatilizantă a minereurilor şi concentratelor sărace în antimoniu sau a deşeurilor de la topirea cu licvaţie, rezultînd Sb_2O_3;

— topirea reducătoare, topirea cu reacţie, topirea cu NaOH şi altele, metode care furnizează Sb metalic brut.

Minereurile complexe şi concentratele sărace se pot prelucra şi hidrometalurgic prin tratare cu sulfură de sodiu sau hidroxid de sodiu, care trec antimoniul în soluţie ca sulfosăruri, de unde apoi, se depune catodic prin electroliză.

În prezent, principala sursă de bismut o constituie concentratele plumboase şi într-o măsură mai mică minereurile complexe.

Metodele de prelucrare a minereurilor şi concentratelor bismutifere se împart în pirometalurgice, hidrometalurgice şi metode combinate. Dintre metodele pirometalurgice, cele mai utilizate, constau din topirea reducătoare cu cocs a concentratelor oxidice provenite din prăjirea oxidantă a sulfurilor sau topirea cu precipitare a sulfurilor în amestec cu strujitură de fier şi carbonat de sodiu.

Metodele hidrometalurgice, solubilizează oxidul sau sulfura de Bi(III) prin tratare cu acid clorhidric sau sulfuric, iar sărurile obţinute se hidrolizează cu apă la săruri de bismutil.

În stare metalică, aceste elemente se obţin prin reducerea sulfurilor cu fier la cald (4—98) ori prin metoda cementării (4—104), tratînd clorurile lor cu fier sau zinc metalic.

14.4.2. PROPRIETĂŢI FIZICE

Antimoniul şi bismutul metalic sînt colorate în alb-argintiu strălucitor, primul cu nuanţe albăstrui iar cel din urmă cu nuanţe roşietice, cristalizate în reţele romboedrice şi densităţi care le situează în rîndul metalelor grele (6,62 şi 9,84).

Fiind casante se transformă în pulberi prin simplă mojarare. Numai Bi poate fi prelucrat prin presare între 150—250 °C, în general durităţile

Tabela 14–5

Principalele proprietăți fizice ale metalelor din grupa V-A

	Sb	Bi
Masa atomică	121,75	208,980
Volumul atomic, cm³/atom. g. la 20 °C	18,20	21,24
Raza atomică, Å	1,61	1,82
Raza ionică M^{5+}, Å	0,62	0,74
Potențial de ionizare, eV (1)	8,64	8,00
(2)	16,5	16,68
(3)	24,9	26,60
(4)	44,2	45,46
(5)	55,7	55,70
Potențial de electrod standard, M^{3+}/M, V	0,20	0,23
Electronegativitate	1,9	1,9
Densitate, g/cm³ la 20 °C	6,62	9,84
Duritate (scara Mohs)	3,3	2,1–2,5
Temperatura de topire, °C	630,5	271,5
Temperatura de fierbere, °C	1380	1560
Conductibilitatea termică (Ag = 1)	0,04	0,01
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	2,4	0,9
Susceptibilitate magnetică, $\chi \cdot 10^{-6}$.u.e.m.	← Dimagnetice →	
la 18 °C	−1,346	−1,35
Culoare	Alb-argintie cu reflexe roșietice	Alb-argintie cu reflexe roșietice
Structură cristalină	Romboedrică hexagonală	Romboedrică hexagonală
Răspîndire, %	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$

Tabela 14–6

Aliaje de antimoniu și bismut

Denumirea	*Compoziția, %*	*Observații*
Albo I	13,6 Sb; 78,9 Pb; 5,8 Sn; 1,7 Cu	
Metal-Britania	9–24 Sb; 70–90 Sn	Lagăre
Daraco	15 Sb; 3–10 Sn; rest Pb	Lagăre
Metal-alb UM-80	11–12 Sb; 80 Sn; 6–9 Cu; 0–2 Pb	Lagăre
Metal litere	12–26 Sb; 55–80; Pb; 0–22 Sn	Tipografie
Metal monezi	15 Sb; 78 Pb; 5 Sn; 2 Cu	Monezi, lagăre
Plumb tare	6–25 Sb; 75–94 Pb	Monezi, lagăre
Metal-regel	11 Sb; 83 Sn; 6 Cu	Lagăre
Metal-wood	50 Bi; 25 Pb; 12,5 Sb; 12,5 Cd	*p.t.* = 60 °C
Metal-Lipowitz	50 Bi; 26,7 Pb; 13,3 Sn; 10 Cd	*p.t.* = 70 °C
Metal-Lichtenberg	50 Bi; 30 Pb; 20 Sn	*p.t.* = 92 °C
Metal-rose	50 Bi; 25 Pb; 25 Sn	*p.t.* = 94 °C
Metal-Newton	53 Bi; 26 Sn; 21 Cd	*p.t.* = 103 °C
Aliaj dentar	Mult bismut; alte metale	

lor avînd valori scăzute. Punctele de topire (630,5°C și 271,5°C) și de fierbere (1580° și 1560°C) sînt relativ joase (tabela 14—5). Ambele elemente au proprietăți diamagnetice, fotoelectrice și conduc căldura și curentul electric mai rău ca metalele adevărate. Formează numeroase aliaje (tab. 14—6) utilizate ca aliaje antiacide (bronzuri de Sn cu Sb) ori de antifricțiune la confecționarea cuzineților. Aliajele cu Bi fiind ușor fuzibile se folosesc la lipirea metalelor și la siguranțe electrice. De exemplu aliajul 50% Bi + 25% Pb + 12,5% Sn + 12,5% Cd se topește la 60,5°C. Aliajele Bi-Cs au aplicații la fabricarea fotocatozilor.

14.4.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

În seria tensiunilor, Sb și Bi ocupă poziții după hidrogen, fapt ce atestă o activitate chimică redusă și explică posibilitatea lor de a se găsi în natură chiar în stare liberă. La temperatura obișnuită sînt stabile în aer și oxigen. Prin încălzire se oxidează acoperindu-se cu o peliculă de oxid Sb_2O_3 respectiv Bi_2O_3 pierzîndu-și culoarea. Încălzite puternic la roșu, se aprind și ard transformîndu-se în oxizii de tip M_2O_3, iar la temperaturi între 750°—800°C descompun vaporii de apă:

$$2M + 3H_2O \rightleftharpoons M_2O_3 + 3H_2 \qquad (14-21)$$

Cu halogenii reacționează diferit: Sb metalic se combină cu fluorul, clorul și bromul la temperatura obișnuită formînd pentahalogenuri SbX_5, iar în reacție cu iodul rezultă trihalogenura SbI_3.

Bi, în opoziție cu Sb reacționează cu halogenii numai la cald rezultînd constant trihalogenuri BiX_3.

Sb și Bi metalic nu se dizolvă în HCl diluat sau concentrat și în H_2SO_4 diluat, dar se dizolvă în H_2SO_4 concentrat la 85—95°C rezultînd sulfații respectivi $Sb_2(SO_4)_3$ și $Bi_2(SO_4)_3$.

Acidul azotic le oxidează la cald în mod diferit: Sb trece în Sb_2O_3 cu HNO_3 diluat și în Sb_2O_5 cu HNO_3 concentrat; Bi formează numai $Bi(NO_3)_3$ indiferent de concentrația acidului. Apa regală transformă Sb în $SbCl_5$ și Bi în $BiCl_3$:

$$3Sb + 15HCl + 5HNO_3 = 3SbCl_5 + 5NO + 10H_2O \qquad (14-22)$$

$$Bi + 3HCl + HNO_3 = BiCl_3 + NO + 2H_2O \qquad (14-23)$$

La cald reacționează cu H_2S formînd sulfurile respective Sb_2S_3 și Bi_2S_3. Bismutul are caracter reducător față de unele halogenuri (PCl_3, $AsCl_3$, $AuCl_3$) și oxizi (PbO, CO_2,).

Combinațiile solubile ale stibiului și bismutului sînt foarte toxice pentru organismul uman, pe cînd cele greu solubile introduse în tubul digestiv, nu prezintă toxicitate.

14.4.4. COMBINAȚII, GENERALITĂȚI

14.4.4.1. COMBINAȚII ÎN STAREA DE OXIDARE (III)

Combinațiile Sb(III) și Bi(III) sînt incolore, au caracter puternic acid și manifestă tendință accentuată de a forma prin hidroliză, săruri bazice greu solubile de *stibil* (SbO^+) *și bismutil* (BiO^+) (9–33, 9–34). Din cauza tendinței de hidroliză ionii de Sb^{3+} și Bi^{3+} nu există decît în soluții puternic acide.

În soluții puternic bazice (pH ~ 10) Sb(III) se găsește sub formă de anioni de $[Sb(OH)_4]^-$:

$$Sb^{3+} + 2HO^- + 2H_2O \rightleftharpoons [Sb(OH)_4]^- + 2H^+ \qquad (14-24)$$

Sb(III) are caracter reducător, față de $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3, $KBrO_3$, etc. De exemplu:

$$5H_3[SbCl_6] + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5H[SbCl_6] + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O \qquad (14-25)$$

Totodată unele combinații de Sb au caracter amfoter.

În general, caracterul metalic este mai accentuat la compușii de Sb și Bi în starea de oxidare (III) decît în starea de oxidare (V).

În starea de oxidare (III), Sb și Bi au capacitatea de a forma combinații complexe cu numere de coordinare 4, 5, 6 cum sînt:

$$[SbX_4]^-; \quad [BiI_4]^-; \quad [Bi(SCN)_4]^-;$$

$$[SbX_5]^{2-}; \quad [BiI_5]^{2-}; \quad -$$

$$[SbX_6]^{3-}; \quad [BiI_6]^{3-}; \quad [Bi(SCN)_6]^{3-}.$$

14.4.4.2. COMBINAȚIILE ÎN STAREA DE OXIDARE (V)

Combinațiile de Sb(V) și Bi(V) au proprietate accentuată de a hidroliza cu formare de săruri bazice greu solubile:

$$Sb^{5+} + 2HOH \rightleftharpoons SbO_2^+ + 4H^+ \qquad (14-26)$$

$$Bi^{5+} + HOH \rightleftharpoons Bi(OH)^{4+} + H^+ \qquad (14-27)$$

Din această cauză, cationii de Sb(V) și Bi(V) nu există decît în soluții puternic acide. Combinațiile de Sb(V) au caracter oxidant în mediu acid:

$$H[SbCl_6] + 2KI + 2HCl = H_3[SbCl_6] + I_2 + 2KCl \qquad (14-28$$

Combinațiile de Bi(V) de asemenea sînt oxidanți energici în mediu acid sau bazic, avînd o mare tendință de a trece în combinații de Bi(III). În soluții puternic bazice, ionii de Sb(V) se găsesc sub formă de anioni:

$$Sb^{5+} + 4OH^- + 2H_2O \rightleftharpoons [Sb(OH)_6]^- + 2H^+ \qquad (14-29)$$

Sb(V) formează acidosăruri de tipul $H[SbX_6]$, unde: X = Cl, Br. Topind Sb_2O_5 cu hidroxizi alcalini, rezultă *hexahidroxostibiați* $M^I[Sb(OH)_6]$, unde: M^I = Li, Na, K, Ag; se cunoaște acidul corespunzător $H[Sb(OH)_6]$.

Prin oxidarea energică cu clor a $Bi(OH)_3$ în soluţii concentrate de hidroxizi alcalini la fierbere rezultă bismutaţi M^IBiO_3:

$$Bi(OH)_3 + 3NaOH + Cl_2 = NaBiO_3 + 2NaCl + 3H_2O \qquad (14-30)$$

Bismutaţii sînt combinaţii colorate de la galben la violet, fiind extrem de energici oxidanţi.

14.4.5. ÎNTREBUINŢĂRI

Stibiul metalic se utilizează la prepararea aliajelor cu Pb cu proprietăţi antiacide şi de antifricţiune iar combinaţiile sale se folosesc în calitate de catalizatori, semiconductori, coloranţi, în farmacie, etc.

Bismutul formează aliaje uşor fuzibile, pentru lipirea metalelor, confecţionarea siguranţelor, etc. Aliajele Bi-Cs au aplicaţii la construirea fotocatozilor, iar combinaţiile sale în farmacie.

14.5. POLONIUL ELEMENT DIN GRUPA VI A

$_{84}Po$ [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2p^4$ II, IV, VI

Poloniul, este un element radioactiv, descoperit de către Marie Curie în 1896 în pechblendă, unde se află în concentraţie de 0,1 mg/t. Sărurile de radiu conţin în echilibru 0,2 mg Po la 1 g Ra. În scoarţa terestră Po este răspîndit în concentraţie de $5,0 \cdot 10^{-6}\%$.

În natură se cunosc şapte izotopi ai săi ca membrii în cele trei familii radioactive ale U, Ac şi Th. Pînă în prezent s-au mai sintetizat 23 de radioizotopi pe cale artificială.

Cel mai important reprezentant al său este ^{210}Po cu $T = 138,4$ d ce se prepară pe cale artificială iradiind ^{209}Bi cu neutroni:

$$^{209}_{83}Bi(n,\gamma)^{210}_{83}Bi \xrightarrow{\beta^-} {}^{210}_{84}Po$$

Poloniul este un metal alb-argintiu strălucitor ce prezintă două forme alotropice, are densitatea 9,5, se topeşte la 254°C şi fierbe la 962,04°C, fiind toxic pentru organismul uman. Poloniul se dizolvă în HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, etc., din punct de vedere chimic asemănîndu-se cu telurul şi bismutul, caracterul chimic fiind mai pronunţat metalic decît al telurului. În combinaţii Po se află în stări de oxidare (II), (IV) sau (VI). Preparatele concentrate de Po sînt spontan luminoase.

Din punct de vedere chimic, Po însoţeşte Bi aşa cum Ra însoţeşte Ba. Asemănător cu Te, dioxidul de Po, se dizolvă în acizi şi baze dînd săruri, respectiv *poloniţi* $M^I_2PoO_3$ analog teluriţilor. Po se deosebeşte de Te prin aceea că nu se reduce cu SO_2 sau hidrazină. Dintre combinaţiile sale se cunosc: PoO_2, PoO_3, PoF_6, $PoBr_2$, $PoBr_4$, PoS, $Po(SO_4)_2$ precum şi acidosăruri de tipul $M^I_2[PoX_6]$. Fiind un emiţător α-activ se utilizează la prepararea surselor de neutroni de laborator $^9_4Be(\alpha,n)^{12}C$.

15

ELEMENTELE TRANZIŢIONALE CU ELECTRONUL DISTINCTIV ÎNTR-UN ORBITAL (n-1) d

15.1. GENERALITĂŢI

Elementele tranziţionale *d*, în sens larg, ocupă în sistemul periodic al elementelor un amplasament între grupa II *A* stînga şi grupa III *A* dreapta (tabela 1—1), avînd numeroase proprietăţi chimice comune, determinate de electronii *s* cei mai exteriori, mobili şi conducători de electricitate.

Structural, sînt caracterizate de faptul că atomii sau ionii lor, în anumite stări de oxidare au orbitalii *d* numai parţial ocupaţi cu electroni, configuraţia învelişurilor exterioare fiind de tipul: $(n-1)d^{1-10}\ ns^2$, deci cu electronul distinctiv într-un orbital $(n-1)d$. Această configuraţie electronică ideală, nu este respectată de toate elementele tranziţionale, în cazul Nb, Cr, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag şi Au semnalîndu-se abateri în succesiunea completării cu electroni a orbitalilor *d*. (tabela 15—1).

Tabela 15—1

Configuraţia electronică a elementelor tranziţionale d

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$4d^15s^2$	$4d^25s^2$	$4d^45s^1$	$4d^55s^1$	$4d^65s^1$	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}5s^0$	$4d^{10}5s^1$	$4d^{10}5s^2$
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$5d^16s^2$	$5d^26s^2$	$5d^36s^2$	$5d^46s^2$	$5d^56s^2$	$5d^66s^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$	$5d^{10}6s^1$	$5d^{10}6s^2$
Ac	104								
$6d^17s^2$	$6d^27s^2$								

Analizînd configuraţia electronică a metalelor din subgrupe, se constată că de fapt, numai cele din grupele III B — VII B şi din grupa a VIII-a, satisfac toate cerinţele spre a fi categorisite ca elemente tranziţionale adevărate. În ceea ce priveşte metalele din grupele I *B* şi II *B* se cade să facem următoarele precizări:

— Deşi orbitalii $(n-1)d$ ai atomilor din grupa I *B* (Cu, Ag, Au), se găsesc complet ocupaţi cu 10 electroni şi după configuraţia electronică ar fi de aşteptat să formeze combinaţii numai în starea de oxidare (I), asemănător cu metalele alcaline, în realitate la formarea combinaţiilor pot participa şi electroni din orbitalii $(n-1)d$, întocmai ca la elementele tranziţionale propriu-zise, atomii eliminînd doi sau mai mulţi electroni. Comportarea se datoreşte diferenţelor mici de energie dintre electronii orbitalilor d şi s, cei mai exteriori.

În schimb elementele din grupa II *B* (Zn, Cd, Hg) cu configuraţia electronică exterioară a atomilor de tip $d^{10}s^2$, în combinaţii se găsesc numai în starea de oxidare (II) cu excepţia Hg(I), electronii din orbitalii $(n-1)d$ complet ocupaţi, neputînd participa la formarea unor combinaţii care ar mări starea de oxidare (II), fapt pentru care *Zn, Cd şi Hg nu pot fi considerate metale tranziţionale.*

Chimia lor fiind foarte asemănătoare cu a metalelor tranziţionale, în primul rînd tendinţa de a forma combinaţii coordinative, obligă uneori la discutarea lor împreună cu metalele tranziţionale propriu-zise.

Metalele tranziţionale *d*, sînt metale tipice ce se remarcă prin durităţi, densităţi, puncte de topire şi de fierbere, conductibilităţi termice şi electrice mari, precum şi posibilităţi de a forma aliaje cu celelalte metale. Compuşii lor în majoritatea cazurilor sînt paramagnetici, proprietate ce pledează pentru o structură cu electroni *d* necuplaţi. Prezenţa unui număr de 1—5 electroni necuplaţi în orbitalii *d*, le atribuie şi alte proprietăţi cum ar fi culoarea foarte variată a ionilor, proprietăţi feromagnetice la Fe, Co, Ni sau antiferomagnetice la Cr, MnF_2, Fe_3O_4, FeS, etc. De asemenea unele combinaţii din clasa oxizilor, nitrurilor, sulfurilor, telururilor şi altele au excelente proprietăţi semiconducătoare. Spre deosebire de ionii metalici cu configuraţii d^0 şi d^{10} care sînt incolori, ionii cu alte structuri se prezintă foarte variat coloraţi, proprietate patronată şi de posibilitatea de hidratare a ionilor respectivi. Caracterul chimic este sensibil influenţat de prezenţa electronilor în orbitalii *d*, orbitali foarte voluminoşi, cu acţiune puternică asupra ionilor şi moleculelor apropiate. Potenţialele redox ale metalelor din grupele III *B* — VII *B* cu excepţia W, Tc şi Re au valori negative, multe dintre ele putînd funcţiona ca reducători puternici. Spre deosebire de acestea, elementele platinice din grupa a VIII-a şi cele din subgrupa cuprului, cu potenţiale redox pozitive, au caractere de metale nobile, puţin reactive. Potenţialele de ionizare mici (6—9 eV) le permit să piardă cu uşurinţă electronii valenţiali spre a forma ioni pozitivi. În combinaţiile cu alte elemente, pot prezenta numeroase stări de oxidare, deoarece există un număr mare de aranjamente electronice posibile ce posedă aproape aceiaşi energie. De exemplu, cromul poate să funcţioneze în stări de oxidare de la zero la (VI), manganul de la zero la (VII) şi aşa mai departe. De regulă, stările de oxidare maxime, ce corespund cu numărul grupei se obţin mai ales în oxizi, cum este cazul la Ru şi Os ce formează tetraoxizi: RuO_4 şi OsO_4 corespunzător stării de oxidare (VIII). Pe de altă parte, în celelalte combinaţii simple cum sînt halogenurile, ele nu formează compuşi în toate stările de oxidare posibile. Dintre elementele unei subgrupe, primul acceptă ca stare de oxidare cu cea mai mare stabilitate, starea inferioară, de exemplu în cazul Mn(II), celelalte elemente preferînd stările de oxidare superioare Tc(VII), Re(VII).

Se cunosc cazuri, cînd unele stări de oxidare nu sînt posibile decît în cadrul unor ioni complecşi (Pd(IV), Ru(VII), etc.).

În combinaţiile cu nemetalele, predomină formarea de compuşi interstiţiali, cum sînt hidrurile, borurile, carburile, nitrurile şi altele.

Caracteristica cea mai relevantă a metalelor tranziţionale *d*, rămîne tendinţa deosebit de mare de a forma ioni complecşi, mai ales în soluţie, într-o varietate mare de stări de oxidare şi foarte divers colorate.

15.2. METALELE DIN GRUPA III B

$_{21}$Sc [Ar] $3d^14s^2$ III

$_{39}$Y [Kr] $4d^15s^2$ III

$_{57}$La [Xe] $5d^16s^2$ III

15.2.1. GENERALITĂŢI

Atomii de Sc, Y şi La au cîte trei electroni în stratul valenţial, dintre care electronul caracteristic se află situat într-un orbital $(n-1)d$, iar ceilalţi doi într-un orbital ns cu spinii antiparaleli (fig. 15—1).

Întocmai ca elementele alcaline şi alcalino-pămîntoase, aceşti atomi abandonează uşor electronii cu excepţia celor ce corespund nucleelor de gaze rare şi în consecinţă starea de oxidare constantă a lor este (III). Ionii rezultaţi avînd o configuraţie electronică identică cu a ionilor metalelor alcalino-pămîntoase, de care diferă doar prin sarcinile nucleare mai mari, precum şi prin razele şi volumele atomice, multe din proprietăţi se aseamănă mai degrabă cu ale calciului decît cu ale aluminiului.

Sc, Y şi La constituie zăcăminte destul de rare în scoarţa terestră, în care se găsesc frecvent împreună şi în amestec cu lantanidele, mai ales sub formă de silicaţi, dintre care cei mai importanţi sînt: $Sc_2Si_2O_7$ — — tortveitita, YPO_4 — xenotimul, (La, Ce, Th, Ca, ...)PO_4 — monazita.

În stare metalică se obţin prin reducerea halogenurilor sau a oxizilor cu Na, K, Ca sau Mg (4.2.1.6), prin disocierea termică a iodurilor (4.3.3) sau prin electroliza halogenurilor topite (4.4.1.1).

15.2.2. PROPRIETĂŢI FIZICE

Sc, Y şi La sînt metale alb-argintii în tăietură proaspătă, primele fiind stabile în aer, pe cînd La se oxidează uşor devenind alb-cenuşiu, fapt pentru care se păstrează sub benzen. α-Sc, Y şi α-La au structură hexa-

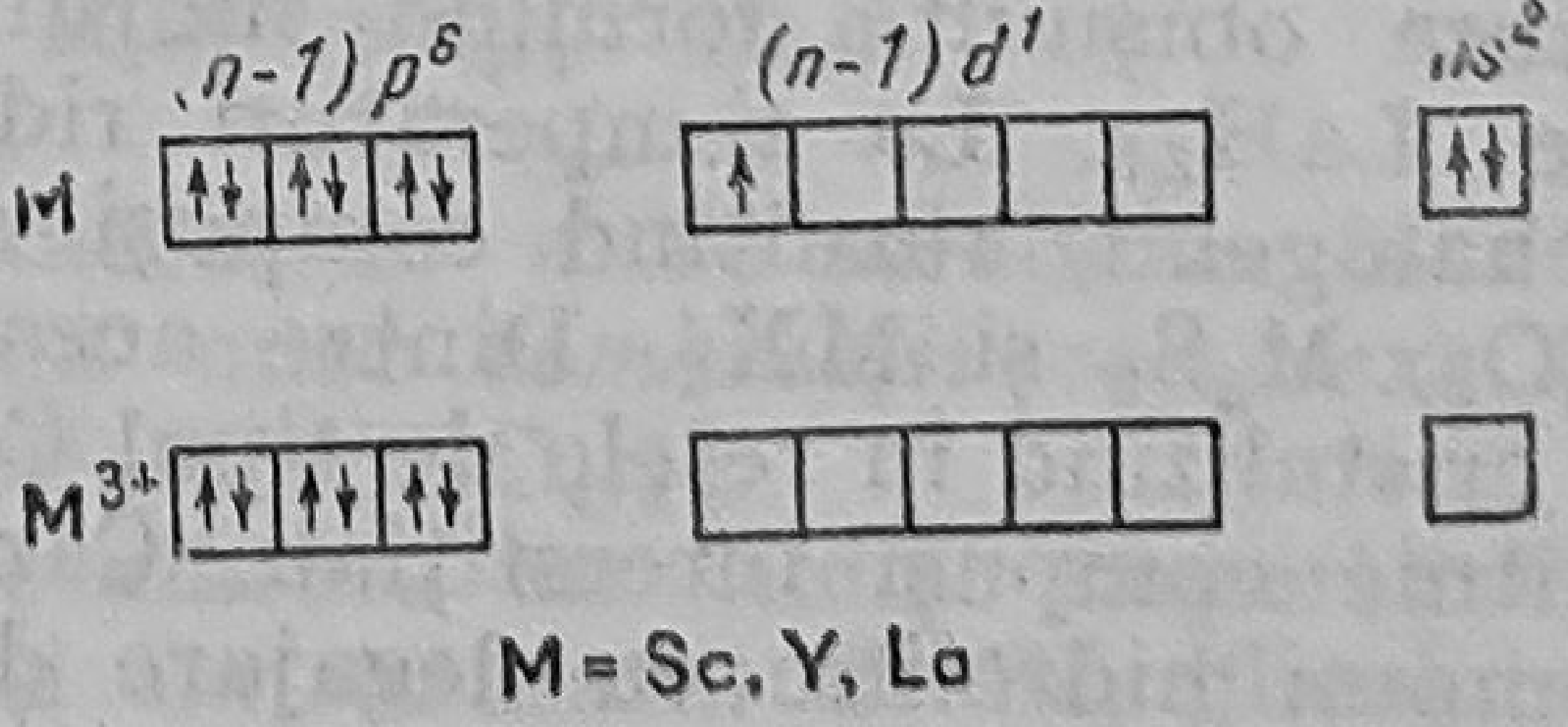


Fig. 15.1 Configuraţia electronică a învelişurilor exterioare a elementelor şi unor ioni din subgrupa scandiului.

Tabela 15–2

Principalele proprietăți fizice ale metalelor din grupa III B

	Sc	Y	La
Masa atomică	44,956	88,905	138,96
Volumul atomic, cm³/atom.g.la 20 °C	14,5	20,4	22,4
Raza atomică, Å	1,65	1,77	1,85
Raza ionică M^{3+}, Å	0,83	1,06	1,22
Potențial de ionizare, eV (1)	6,54	6,38	5,61
(2)	12,80	12,23	11,43
(3)	24,8	20,0	18,8
Potențial de electrod standard M^{3+}/M, V	1,88	−2,37	−2,52
Electronegativitate	1,3	1,2	1,1
Densitate, g/cm³ la 20 °C	3,1	4,34	6,2
Duritate (scara Mohs)	mică	mică	mică
Temperatura de topire, °C	1397	1497	887
Temperatura de fierbere, °C	2400	2500	1800
Conductibilitatea termică (Ag = 1)	—	—	—
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	—	—	—
Susceptibilitate magnetică, $\chi \cdot 10^{-6}$ u.e.m. la 18 °C	← Slab paramagnetice →		
Culoare	← Alb-argintie →		
Structura cristalină	*β-C.f.c.* *α-h*	*h* —	*β-C.f.c.* *α-h*
Răspîndire, %	$6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$

gonală, iar β-Sc și β-La structură cubică cu fețe centrate (tabela 15–2). Sc și Y sînt elemente ușoare cu densități cuprinse între 3,1–4,34 spre deosebire de La care este un metal greu, cu densitatea 6,2. Toate au duritate mică, sînt destul de greu fuzibile (887°–1497 °C) și au puncte de fierbere ridicate (1800°–2500 °C). După valorile susceptibilităților magnetice, se încadrează în grupa metalelor slab paramagnetice.

15.2.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Elementele din subgrupa scandiului, în stare metalică sînt active, caracterul electropozitiv crescînd de la Sc la La. Potențialele de oxidare mari, în jur de 2 V, situează La și Y între sodiu și aluminiu, iar Sc după magneziu.

Spre deosebire de Sc și Y, metale stabile în aer, La se oxidează ușor. În aer umed, toate reacționează încet, transformîndu-se în hidroxizii respectivi, iar la cald Sc descompune apa. În vid absorb hidrogenul chiar la temperatura obișnuită formînd hidruri de compoziție nestoechiometrică cum este $LaH_{2,8}$. La temperaturi ridicate se combină cu B, N, Si, C, O, S și halogenii, rezultînd compuși de tipul MB_6, MN, MSi_2, M_3C sau MC_2, M_2O_3, M_2S_3 și MX_3. Dintre acestea prezintă interes borurile intermetalice cristalizînd în rețele de tipul CsCl precum și nitrurile și siliciurile ce constituie compuși interstițiali. Carburile au caracter ionic și cu apa se descompun hidrolitic cu degajare de acetilenă și etan.

Oxizii se sintetizează mai ales prin calcinarea sărurilor lor şi se prezintă sub formă de substanţe albe, pulverulente, puţin solubile în apă, cu care reacţionează energic rezultînd hidroxizi de tipul $M(OH)_3$. Oxidul de Sc de fapt este un oxid hidratat $Sc_2O_3 \cdot nH_2O$. Oxidul de lantan cristalizează în reţele hexagonale (tip *A*-pămînturi rare) iar oxizii de scandiu şi ytriu în reţele cubice (tip *B*-pămînturi rare). Hidroxizii $M(OH)_3$ se obţin cu uşurinţă prin precipitarea ionilor din soluţie cu hidroxizi alcalini sau amoniac, avînd caracter bazic, $Y(OH)_3$ fiind mai bazic decît $Al(OH)_3$ motiv pentru care nu se dizolvă în exces de reactiv. $Sc(OH)_3$ este singurul hidroxid din grupă care se transformă în $M^I_3[Sc(OH)_6]$ solubil, datorită caracterului pronunţat amfoter. Bazicitatea lor creşte cu numărul atomic, $La(OH)_3$ fiind o bază tare, în atmosferă carbonatîndu-se prin absorbţie de CO_2. Scandiului îi corespunde şi un hidroxid de forma $ScO(OH)$ asemănător cu cel de aluminiu $AlO(OH)$.

Spre deosebire de Al, metalele din subgrupa Sc, nu se dizolvă în hidroxizi alcalini, dar sînt uşor solubile în acizi minerali diluaţi la rece, cu degajare de hidrogen şi formare de săruri incolore MCl_3, $M(NO_3)_3$, $M_2(SO_4)_3$, etc. Compuşii lor nu au proprietăţi paramagnetice deoarece nu conţin electroni celibatari.

În general acestea au solubilitate slabă mai ales în cazul fluorurilor, hidroxizilor, carbonaţilor şi oxalaţilor. Ionii, au tendinţa de a hidroliza, soluţiile apoase fiind uşor acide:

$$Sc^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Sc(OH)_3 + 3H^+ \qquad (15-1)$$

Caracterul hidrolitic scade în grupă de la Sc la La. *Comportarea în soluţie le aseamănă cu Al aproape în toate privinţele, iar solubilitatea sărurilor este comparabilă cu a lantanidelor grele.* Halogenurile sînt solubile în apă cu excepţia fluorurilor, proprietate ce reaminteşte pe a fluorurii de calciu şi au capacitatea de a trece în combinaţii complexe de tipul: $M^I[M^{III}X_4]$; $M^I_2[M^{III}X_5]$ $M^I_3[M^{III}X_6]$. Lantanul formează oxihalogenuri de tipul LaOX cu toţi halogenii, pe cînd la ytriu se cunosc numai derivaţii cu fluor şi clor.

Sulfaţii, azotaţii, carbonaţii şi alte săruri separă *cristalohidraţi* cu un număr mare de molecule de apă cum sînt:

$$\begin{array}{lll}
Sc_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O; & Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O; & Sc_2(CO_3)_3 \cdot 12H_2O \\
Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O & Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O & Y_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O \\
La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O & La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O; & La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O
\end{array}$$

Cristalizînd împreună sulfaţii sau azotaţii în amestec cu săruri alcaline corespunzătoare, rezultă *săruri duble de tipul:*

$$M^I_3M^{III}(SO_4)_3; \quad M^I_2M^{III}(NO_3)_5 \cdot nH_2O.$$

Carbonaţii şi oxalaţii au proprietatea de a se solubiliza în carbonaţi, respectiv oxalaţi alcalini sub forma unor *combinaţii complexe de tipul:* $M^I[M^{III}(CO_3)_2]$; $M^I_3[M^{III}(C_2O_4)_3]$; $M^I[M^{III}(C_2O_4)_2]$.

Compuşilor de Sc, Y şi La li se alătură un număr important de chelaţi ca acetilacetonatul de Sc, Y şi La, oxinatul de Sc, glicolatul de Y, cupferonatul de La şi alţii, precum şi compuşi metalorganici cum sînt trietil scandiu, trietil ytriul cu eterul: $(Sc(C_2H_5)_3 \cdot O(C_2H_5)_2 ; Y(C_2H_5)_3 \cdot O(C_2H_5)_2)$, etc.

Lantanul este elementul din subgrupă cu cele mai multe aplicaţii practice în aliaje piroforice cu Ce şi Fe, iar dintre combinaţiile sale La_2O_3 este un component preţios al sticlelor cu indice de refracţie mare.

La_2O_3, $La(OH)_3$ şi LaX_3 se utilizează drept catalizator şi buni activatori ai luminoforilor. Ytriul are aplicaţii în tehnica nucleară (reactori nucleari), datorită valorilor mici ale secţiunii eficace de captură a neutronilor.

15.3. METALELE DIN GRUPA IV B

$_{22}Ti$	[Ar]	$3d^2 4s^2$	II, III, IV
$_{40}Zr$	[Kr]	$4d^2 5s^2$	II, III, IV
$_{72}Hf$	[Xe]	$4f^{14} 5d^2 6s^2$	II, III, IV

15.3.1. GENERALITĂŢI

Atomii de Ti, Zr şi Hf au cîte patru electroni în stratul valenţial, dintre care doi într-un orbital $(n-1)d$ cu spinii paraleli, iar ceilalţi doi într-un orbital ns cu spinii antiparaleli (fig. 15—2). Prin ionizare, ei pierd mai întîi electronii din orbitalii ns rezultînd ioni în starea de oxidare (II) şi apoi pe rînd, electronii din orbitalii $(n-1)d$ cărora le corespund stările de oxidare (III) şi (IV). Cea mai stabilă stare de oxidare a elementelor din subgrupa Ti, este (IV) şi ea corespunde configuraţiei electronice d^0. Se remarcă tendinţa acestor elemente de a forma combinaţii cu legături ce au un pronunţat caracter covalent.

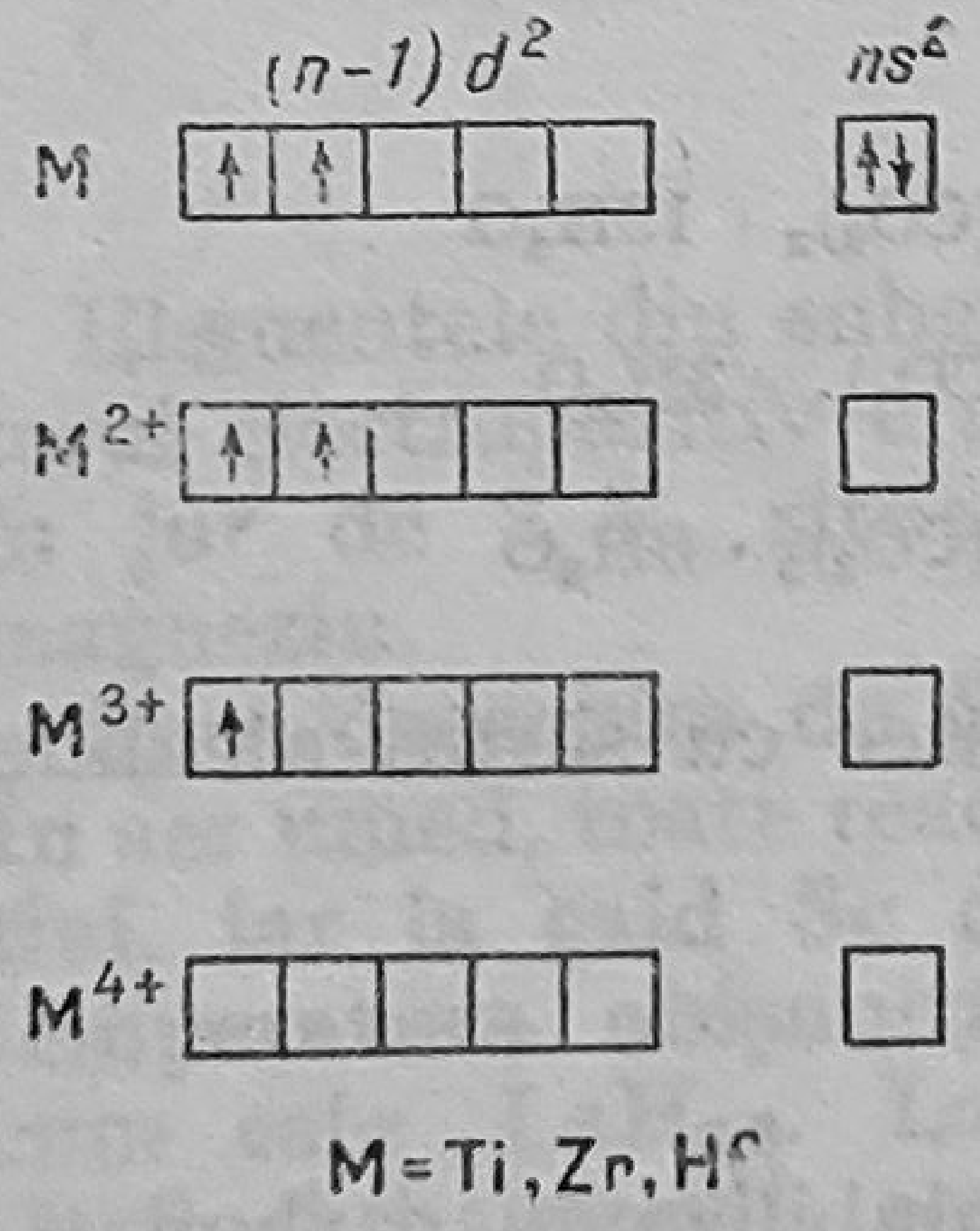


Fig 15.2. Configuraţia electronică a învelişurilor exterioare a elementelor şi unor ioni din subgrupa titanului.

Un fapt deosebit de important îl constituie *asemănarea extraordinar de mare a Hf cu Zr, atomii lor avînd dimensiuni practic identice*. Această comportare, în ciuda numerelor atomice diferite se explică prin fenomenul de *contracţie a lantanidelor* la care pe măsură ce creşte numărul atomic se micşorează razele atomice, structura lor intervenind în cadrul structurii elementelor situate în cursul perioadei plasate între Zr şi Hf. Din cauza asemănărilor neobişnuit de mari *Zr şi Hf au o chimie apropiată, fiind greu de separat, în natură Hf neconstituind minerale proprii, el însoţind Zr în mineralele sale.*

Ti deşi formează zăcăminte rare, se află larg răspîndit în scoarţa terestră, fiind prezent în toate solurile arabile circa 0,5%, ocupînd locul al zecelea între elemente (0,60%). Zr de asemenea este destul de abundent în natură (0,026%), pe cînd

Hf care este mai răspîndit decît plumbul, aşa cum s-a arătat, nu constituie minerale proprii, însoţind în mod constant zirconiul. Cele mai importante minerale de Ti şi Zr sînt: TiO_2-rutilul, $FeTiO_3$-ilmenita, $ZrSiO_4$-zirconul şi ZrO_2-badeleita.

În prezent, extragerea industrială a titanului se face numai din ilmenită şi rutil. Dintre metodele de prelucrare a ilmenitei cele mai importante sînt: metoda cu acid sulfuric, şi metoda de obţinere a zgurilor, urmată de transformarea în tetraclorură de titan.

— *Metoda* cu H_2SO_4 (92—96%) se realizează la 170—190°C în reactori de oţel căptuşiţi cu plăci antiacide. Prin leşiere cu apă, sulfaţii de Ti, Fe, Al, etc. trec în soluţie, iar după reducerea fierului la Fe^{2+} cu strujituri de fier, se răceşte soluţia pentru separarea $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. În continuare se hidrolizează sulfatul de titanil la H_2TiO_3. Precipitatul de acid metatitanic se deshidratează, se usucă şi se calcinează la 500—800°C trecînd în TiO_2. (Fig. 15—3).

— *Prin topire pirometalurgică a titanomagnetitelor*, rezultă aliaje Fe-C iar oxizii de titan în reacţie cu fondanţii trec în zguri. Zgurile bogate

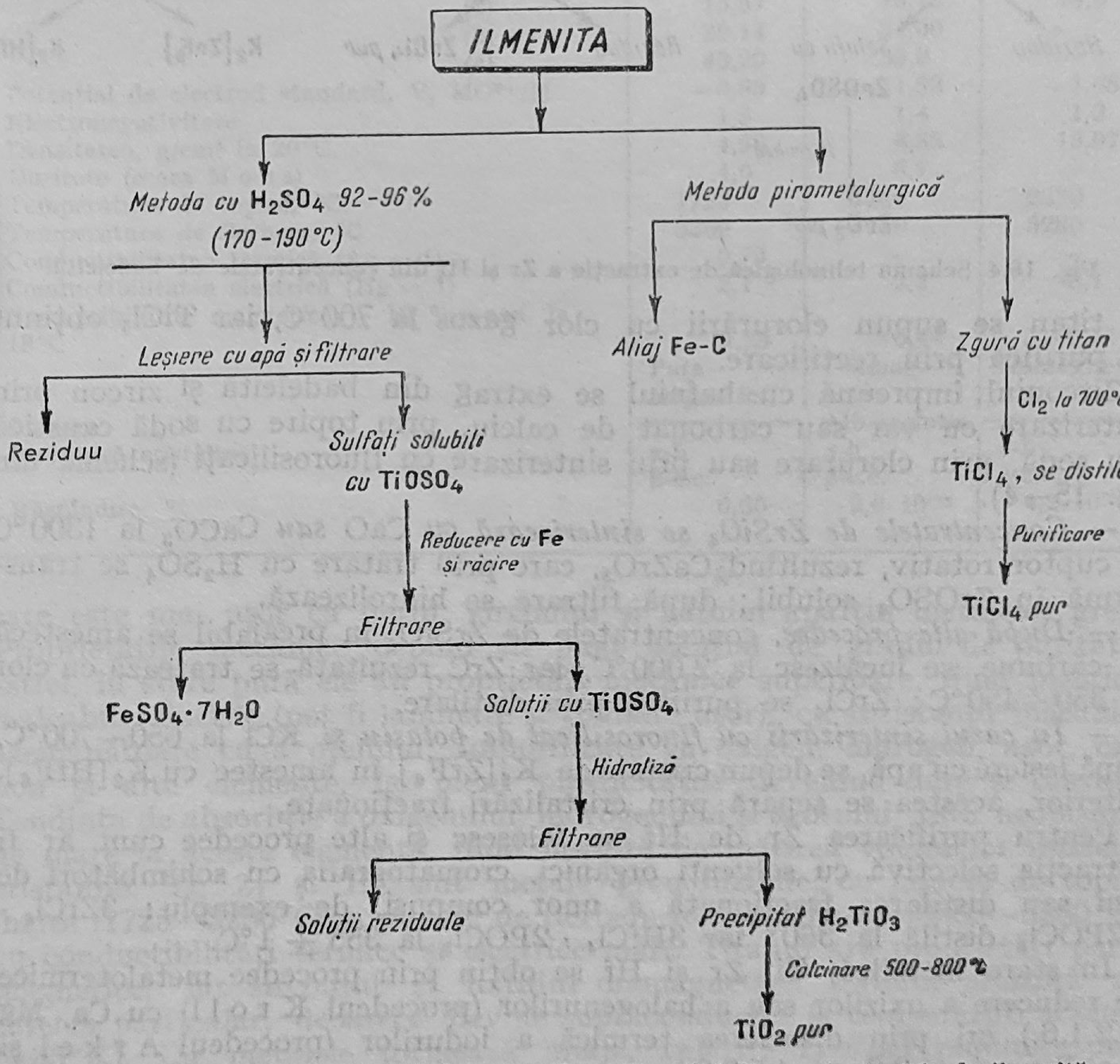

ILMENITA
Metoda cu H2SO4 92-96%
(170-190°C)
Metoda pirometalurgică
Leşiere cu apă şi filtrare
Aliaj Fe-C
Zgură cu titan
Cl2 la 700°C
Reziduu
Sulfaţi solubili cu TiOSO4
TiCl4, se distilă
Reducere cu Fe şi răcire
Purificare
TiCl4 pur
Filtrare
FeSO4·7H2O
Soluţii cu TiOSO4
Hidroliză
Filtrare
Soluţii reziduale
Precipitat H2TiO3
Calcinare 500-800°C
TiO2 pur

Fig. 15.3 Schema tehnologică de extracţie a titanului din concentratele de ilmenită.

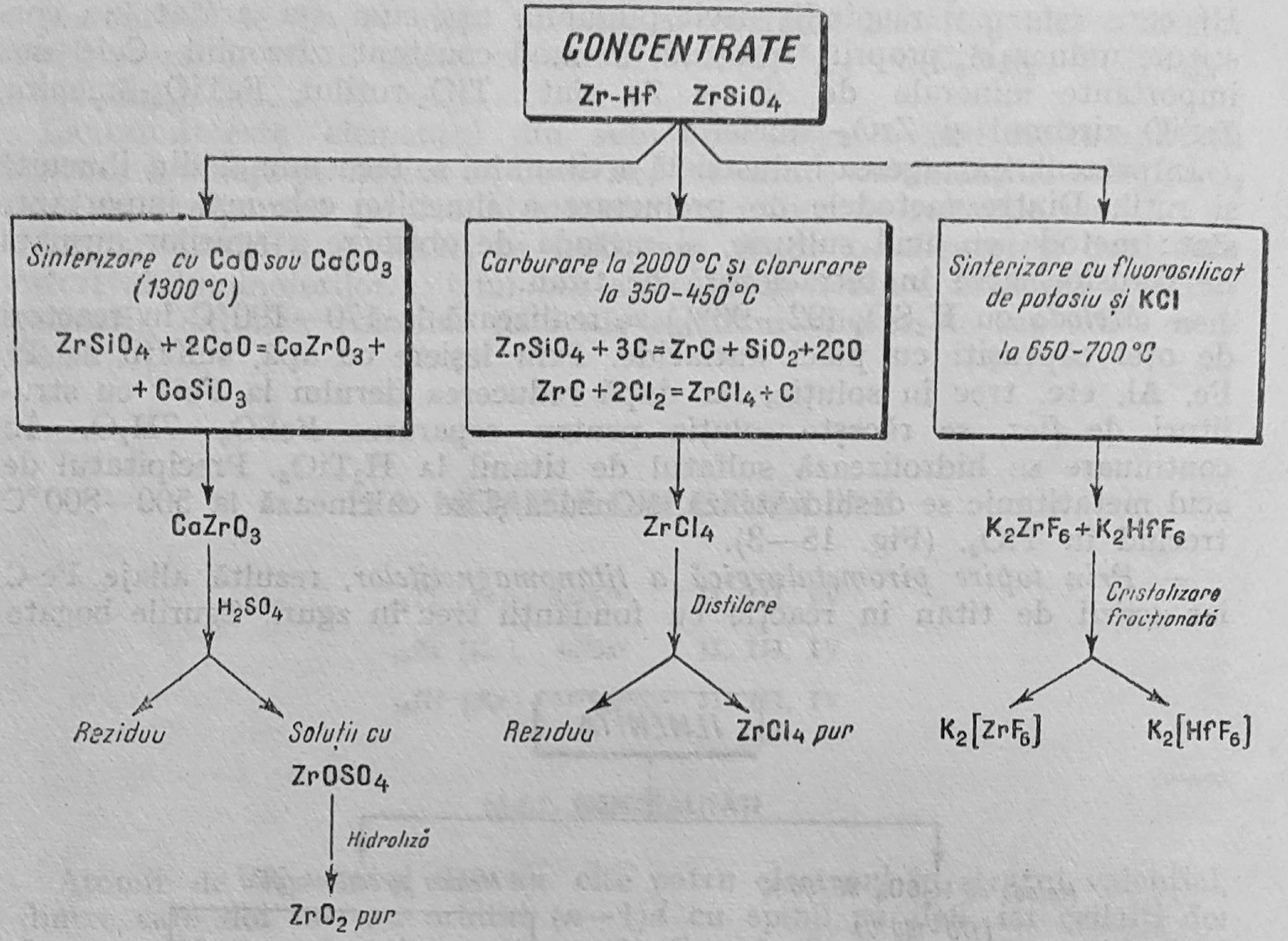

CONCENTRATE
Zr-Hf ZrSiO4
Sinterizare cu CaO sau CaCO3 (1300 °C)
ZrSiO4 + 2CaO = CaZrO3 + + CaSiO3
Carburare la 2000 °C şi clorurare la 350-450 °C
ZrSiO4 + 3C = ZrC + SiO2 + 2CO
ZrC + 2Cl2 = ZrCl4 + C
Sinterizare cu fluorosilicat de potasiu şi KCl la 650-700 °C
CaZrO3
H2SO4
Rezidiu
Soluţii cu ZrOSO4
Hidroliză
ZrO2 pur
ZrCl4
Distilare
Reziduu
ZrCl4 pur
K2ZrF6 + K2HfF6
Cristalizare fracţionată
K2[ZrF6]
K2[HfF6]

Fig. 15.4 Schema tehnologică de extracţie a Zr şi Hf din concentratele de badeleită.

în titan se supun clorurării cu clor gazos la 700 °C, iar $TiCl_4$ obţinut se purifică prin rectificare.

Zirconiul împreună cu hafniul se extrag din badeleită şi zircon prin sinterizare cu var sau carbonat de calciu, prin topire cu sodă caustică sau sodă, prin clorurare sau prin sinterizare cu fluorosilicaţi (schema din fig. 15—4).

— *Concentratele de $ZrSiO_4$ se sinterizează cu* CaO *sau* $CaCO_3$ la 1300 °C în cuptor rotativ, rezultînd $CaZrO_3$, care prin tratare cu H_2SO_4 se transformă în $ZrOSO_4$ solubil; după filtrare se hidrolizează.

— *După alte procedee*, concentratele de $ZrSiO_4$ în prealabil se amestecă cu cărbune, se încălzesc la 2 000 °C, iar ZrC rezultată se tratează cu clor la 350—450 °C; $ZrCl_4$ se purifică prin distilare.

— *În cazul sinterizării cu fluorosilicat de potasiu şi* KCl la 650—700 °C, după leşiere cu apă, se depun cristale de $K_2[ZrF_6]$ în amestec cu $K_2[HfF_6]$. Ulterior, acestea se separă prin cristalizări fracţionate.

Pentru purificarea Zr de Hf se folosesc şi alte procedee cum ar fi extracţia selectivă cu solvenţi organici, cromatografia cu schimbători de ioni sau distilarea fracţionată a unor compuşi, de exemplu: $3ZrCl_4 \cdot 2POCl_3$ distilă la 360° iar $3HfCl_4 \cdot 2POCl_3$ la 355 ± 1 °C.

În stare metalică, Ti, Zr şi Hf se obţin prin procedee metalotermice de reducere a oxizilor sau a halogenurilor (procedeul Kroll) cu Ca, Mg (4.2.1.6.) ori prin disocierea termică a iodurilor (procedeul Arkel şi De Boer) (4.3.3. şi 4.5.2.2.).

15.3.2. PROPRIETĂȚI FIZICE

Ti, Zr și Hf sînt metale alb-argintii, lucioase cu aspect asemănător oțelului. La temperaturi joase, sub 862 °C cristalizează în rețele hexagonale iar la temperaturi ridicate trec în rețele cubice centrate intern (tabela 15—3), Ti și Zr în stare metalică fiind izomorfi. Cu excepția titanului care este mai ușor ca fierul, zirconiul și hafniul aparțin metalelor grele. Proprietățile mecanice depind în mod esențial de gradul de puritate; astfel, în stare pură ele au proprietăți mecanice superioare, fiind plastice, maleabile, ductile (pot fi laminate și trefilate ușor), cu rezistență mecanică asemănătoare cu a oțelului. Impurificate cu oxigen, hidrogen, azot, carbon și alte elemente, își pierd plasticitatea devenind dure și casante. Tendința de absorbție a oxigenului, hidrogenului și azotului, este neobișnuit de mare la aceste elemente, fiind însoțită de mărirea volumelor rețelelor cristaline. Ti, Zr și Hf sînt metale greu fuzibile, cu puncte de topire înalte (1725—2230 °C) și puncte de fierbere foarte ridicate (3260—5280 °C), cu conductibilități termice și electrice mari. Titanul are proprietăți paramagnetice, iar zirconiul și hafniul diamagnetice. Hafniul prezintă un interes particular, deoarece devine supraconductor la temperaturi scăzute (0,35 °K). Cu metalele formează aliaje, cele de Ti fiind renumite prin rezistență și duritate (tabela 15—4).

Tabela 15—3

Principalele proprietăți fizice ale metalelor din grupa IV B

		Ti	Zr	Hf
Masa atomică		47,90	91,22	178,49
Volumul atomic cm^3/atom.g. la 20 °C		10,64	14,0	13,7
Raza atomică, Å		1,47	1,60	1,59
Raza ionică M^{4+}, Å		0,64	0,87	0,84
Potențial de ionizare eV,	(1)	6,82	6,84	5,5
	(2)	13,57	13,13	14,9
	(3)	28,14	24,00	—
	(4)	43,20	33,8	—
Potențial de electrod standard, V, MO^{2+}/M		—0,95	—1,53	—1,68
Electronegativitate		1,5	1,4	1,3
Densitatea, g/cm^3 la 20 °C		4,50	6,53	13,07
Duritate (scara Mohs)		4,0	6,7	—
Temperatura de topire, °C		1725	1860	2230
Temperatura de fierbere, °C		3260	4750	5280
Conductibilitatea termică (Ag = 1)		0,79	—	—
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)		2,1	2,3	3,1
Susceptibilitate magnetică, $\chi \cdot 10^{-6}$ u.e.m. la 18 °C		1,25 Paramagnetic	—0,45 Diamagnetic	—0,11 Diamagnetic
Culoare		←	Alb-argintie	→
Structură cristalină		α-h β-c.c.	α-h β-c.c.	α-h β-c.c.
Răspîndire, %		0,60	$2{,}6 \cdot 10^{-2}$	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$

Tabela 15–4

Aliaje cu titan

Denumirea	*Compoziția, %*
Alsimin	2–3 Ti; 48–50 Al; 33–35 Si; 10–13 Fe; 0,5–1 C
Anticorodal *G*	0,1–0,2 Ti; 2 Si; 0,6–0,8 Mn; 0,7 Mg; rest Al
Fero-titan	45 Ti; rest Fe
Aliaj-Honda	8–25 Ti; 10–25 Ni; 15–36 Co; rest Fe
Metal-Konel	2,8 Tl; 70 Ni; 7,4 Fe; 19,5 Co
Widia	12 Ti; 5,4–8 C; 5,5–11 Co; rest W
Ti-Al-Fe	2 Al; 2 Fe; 0,5 C; rest Fe
Ti-Al-Cr	3 Al; 3 Cr; 0,5 C; rest Ti
Ti-Mn	9 Mn; 0,2 C; rest Ti
Ti-Al-Mn	4 Al; 4 Mn; 0,2 C; rest Ti
Ti-Cr-Mo	2 Cr; 1,9 Mo; 2,1 Fe; 0,08 C; rest Ti
Ti-Fe-Cr	3 Fe; 1,5 Cr; 0,02 C; rest Ti

15.3.3. PROPRIETĂŢI CHIMICE

Activitatea chimică a Ti, Zr şi Hf poate fi considerată redusă, caracterul metalic accentuîndu-se de la titan către Hf. Compacte, sînt stabile în aer în urma acoperirii cu pelicule protectoare şi aderente de dioxizi, prelucrabile la cald fără dificultăţi. Pulberile de Ti şi Zr, încălzite în aer, se aprind şi ard întocmai ca magneziul. La temperaturi ridicate, reacţionează direct cu hidrogenul, azotul, borul, carbonul, siliciul, oxigenul, sulful şi halogenii, această proprietate creînd dificultăţi la elaborarea lor în stare metalică pură. În reacţia Ti şi Zr cu hidrogenul, se formează hidruri interstiţiale $TiH_{1,7}$, $ZrH_{1,9}$ ce pot fi considerate soluţii solide de hidrogen în metal sau hidruri intermediare între cele interstiţiale şi cele ionice ori covalente cum sînt TiH, ZrH, Zr_4H, ZrH_2 · O astfel de hidrură formează şi hafniul HfH_2.

Borurile (TiB, ZrB, HfB, TiB_2, ZrB_2, HfB_2), carburile (TiC, ZrC, HfC), siliciurile ($TiSi_2$, $ZrSi_2$) şi nitrurile (TiN, ZrN, HfN) sînt combinaţii interstiţiale, refractare (*p.t.* 2995°–3062°C), foarte dure (8–9) asemănătoare cu duritatea diamantului şi anticorozive.

Dioxizii sînt substanţe albe, dintre care TiO_2 cristalizează în reţele tetragonale tip rutil, iar ZrO_2 şi HfO_2 în reţele tip fluorită, avînd temperaturi înalte de topire (1855°–2790°C). Caracterul acid al lor scade de la TiO_2 la HfO_2 compus cu caracter slab bazic. În reacţiile cu halogenii se obţin în mod constant tetrahalogenurile de tip MX_4.

Metalele din subgrupa Ti sînt foarte rezistente la coroziune, mai ales faţă de apă şi acizi minerali chiar concentraţi. Zr se remarcă prin rezistenţa la coroziune ocupînd locul al II-lea după Ta. De asemenea Ti rezistă chiar la coroziunea apei de mare pînă la 100°C. Dintre acizi reacţionează numai cu acei care pot da naştere la combinaţii complexe cum este acidul fluorhidric (chiar diluat). Apa regală dizolvă aceste metale, produşii de reacţie fiind constituiţi din tetracloruri. Pulberile de Ti şi Zr topite cu hidroxizi alcalini formează *titanaţi* $M^I_4[TiO_4]$ respectiv *zirconaţi* $M^I_4ZrO_4$ iar pulberea de Hf în amestec cu KHF_2 topit trece în $K_2[HfF_6]$.

15.3.4. COMBINAȚII

15.3.4.1. COMBINAȚIILE ÎN STAREA DE OXIDARE (II) ȘI (III)

Posedînd electroni celibatari pe orbitali distincți, cu unele excepții sînt paramagnetice. În general se cunosc puține combinații în starea de oxidare (II) cele în starea de oxidare (III) fiind mai numeroase. Printre acestea se numără oxizi, hidroxizi și halogenurile instabile cu caracter reducător și tendință de a se oxida ușor la M^{4+}, iar prin încălzire disproporționează:

$$2M^{2+} \rightarrow M^{4+} + M \tag{15-2}$$

$$2M^{3+} \rightarrow M^{4+} + M^{2+} \tag{15-3}$$

15.3.4.2. COMBNAȚIILE ÎN STAREA DE OXIDARE (IV)

Sînt cele mai stabile și reprezentative. Hidrolizînd puternic în soluții apoase, rezultă ioni de *titanil* TiO^{2+}, *zirconil* ZrO^{2+} și *hafnil* HfO^{2+}, conform reacției generale:

$$M^{4+} + HOH \rightleftharpoons MO^{2+} + 2\,H^{+} \tag{15-4}$$

La titan, hidroliza poate ajunge în soluții neutre la rece, pînă la acid *ortotitanic* (*acid α-titanic*) H_4TiO_4, precipitat alb care de fapt este un dioxid hidratat $TiO_2 \cdot 2H_2O$. La fierbere se obține $TiO_2 \cdot H_2O \sim H_2TiO_3$ *acidul metatitanic* (*acid β-titanic*).

De asemenea în cazul zirconiului, hidroliza poate fi împinsă pînă la dioxid hidratat $ZrO_2 \cdot nH_2O$ respectiv la H_4ZrO_4 *acid ortozirconic* sau H_2ZrO_3 *acid metazirconic* (hidroxid de zirconil $ZrO(OH)_2$). Sărurile de Hf prin hidroliză trec fie în săruri de hafnil $HfOX_2$ fie în dioxid de hafniu hidratat $HfO_2 \cdot nH_2O$.

Prin topirea hidroxizilor cu baze alcaline se obțin *orto* sau *metatitanați* ($M^{I}_{4}TiO_4$, $M^{I}_{2}TiO_3$), respectiv *zirconați* ($M^{I}_{4}ZrO_4$, $M^{I}_{2}ZrO_3$).

Ionii tetravalenți sînt incolori, deoarece au pierdut toți electronii *d*.

Se cunosc toate halogenurile de tip MX_4 foarte asemănătoare cu cele de germaniu. $TiCl_4$, $TiBr_4$ și TiI_4 au rețele cubice moleculare, conținînd molecule tetraedrice, cea mai importantă fiind $TiCl_4$, lichid incolor cu legături covalente, ce nu conduce curentul electric. Tetrahalogenurile, tind să formeze acidocomplecși cu număr de coordinare 6 și 7 de tipul $M^{I}_{2}[MF_6]$; $M^{I}_{3}[MF_7]$ și $M^{I}_{2}[MCl_6]$, precum și săruri bazice MOX_2.

Sulfații normali $Ti(SO_4)_2$ și $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ sînt substanțe albe, incolore solubile în apă. La Hf se cunoaște numai acidul complex de forma $H_2[Hf(SO_4)_3]$ de la care derivă sărurile sale $M^{I}_{2}[Hf(SO_4)_3]$. Dintre combinațiile chelate amintim pe acelea cu acetilacetona, 8-hidroxichinolina, cupferonul, etc.

15.3.5. ÎNTREBUINȚĂRI

Excelentele proprietăți fizico-chimice, conferă acestor metale, numeroase utilizări în domenii de mare importanță cum sînt industria aeronautică, metalurgică, chimică, electronică, nucleară, etc. Ti, Zr și compușii lor suscită un interes considerabil din cauza punctelor de topire și de fierbere ridicate care sugerează posibilități de întrebuințare acolo unde sînt necesare rezistențe la temperaturi înalte, cum sînt cele reclamate de motoarele cu reacție. Un loc important îl ocupă oțelurile speciale Fe-Ti, Fe-Zr, aliajele Zr-Al-Mg, alamele și bronzurile cu Hf, etc., cu rezistență mecanică la uzură pentru confecționarea sculelor de tăiere rapidă, capete de burghie, filiere, etc., precum și la construirea turboreactoarelor, rachetelor, sateliților, etc. Un mare interes prezintă carburile și oxizii ce se utilizează ca materiale refractare și anticorozive, precum și nitrurile și borurile la obținerea aliajelor supradure sau materiale anticorozive în industria chimică.

15.4. METALELE DIN GRUPA V B

$_{23}$V [Ar] $3d^3\ 4s^2$ II, III, IV, V

$_{41}$Nb [Kr] $4d^4\ 5s^1$ II, III, IV, V

$_{73}$Ta [Xe] $4f^{14}\ 5d^3\ 6s^2$ II, III, IV, V

15.4.1. GENERALITĂȚI

Elementele din grupa vanadiului, conțin cinci electroni în stratul valențial, dintre care la V și Ta, trei se află într-un orbital $(n-1)d$, iar ceilalți doi într-un orbital ns cu spinii antiparaleli (fig. 15—5). Niobiul se abate de la această structură avînd un electron 5s și patru electroni 4d. Cele trei elemente formează combinații în stările de oxidare (II) — (V), ultima fiind cea mai stabilă. Totodată se observă o foarte mare asemănare între chimia Nb și Ta.

Mai puțin răspîndite în natură decît elementele din grupa Ti, ele formează obiectul unei producții industriale considerabile. Cel mai răspîndit din grupă este vanadiul (0,02%) și deși apare într-un număr mare de minerale foarte disperse, singurul ce poate prezenta importanță industrială este patronita, un amestec complex de sulfuri de vanadiu cu SiO_2, Al_2O_3, etc. Sursa cea mai importantă de obținere a V, o constituie minereurile de fier: titanomagnetitele cu 0,05 — 0,8% V și hematitele oolitice fosforoase cu 0,03 — 0,1%V. El se mai găsește și în unele bauxite pînă la 0,6%. Niobiul și tantalul apar în natură în minerale comune cum sînt tantalito-columbitele, amestecuri izomorfe de tantalat și niobat de fier și mangan (Fe, Mn)[(Ta, Nb)O_3]$_2$ sau titano-niobați [Na, Ca, Ce, Ti] NbO_3.

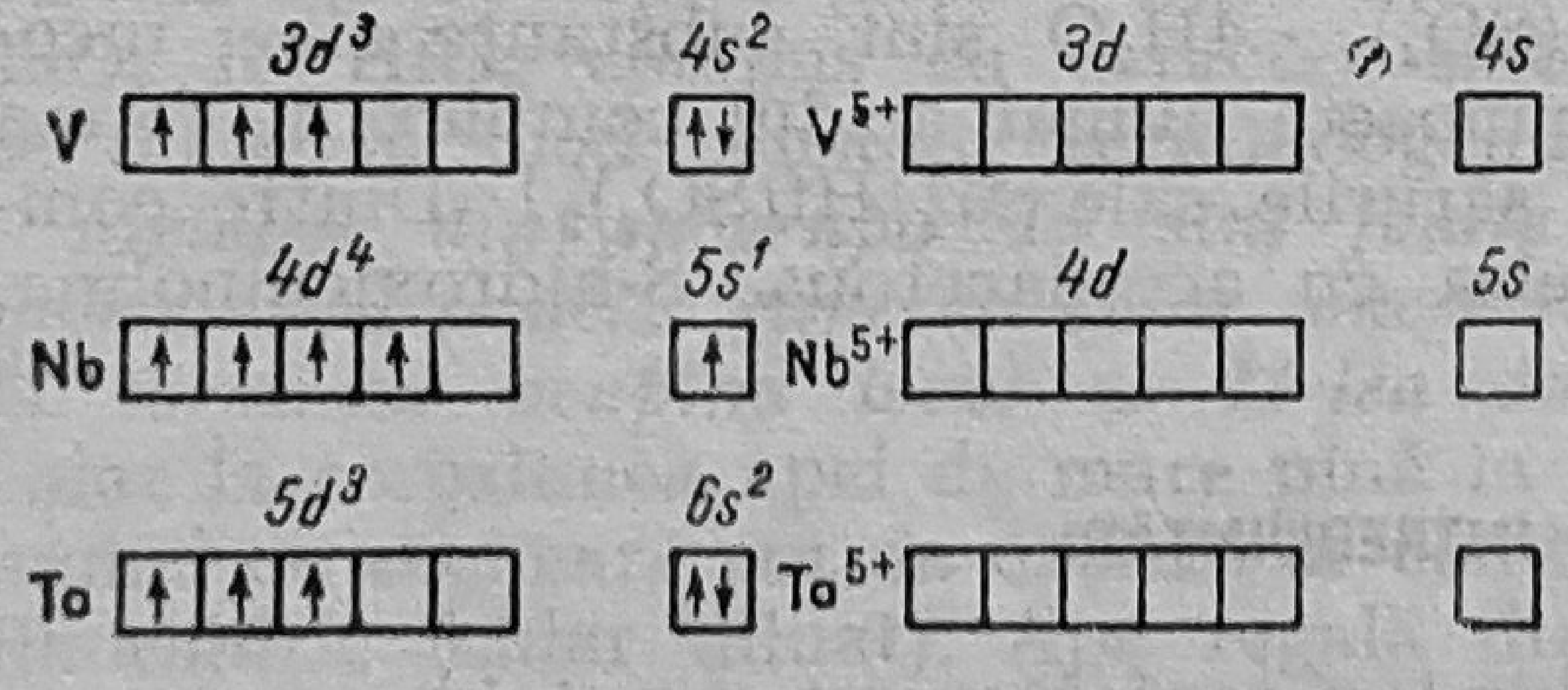


Fig. 15.5 Configurația electronică a învelișurilor exterioare a elementelor și unor ioni din subgrupa vanadiului.

Din minereurile de fier, vanadiul trece în fontă și ulterior în procesele de elaborare a oțelurilor, în zgura de convertizor. Prin prăjirea zgurilor în amestec cu NaCl, se

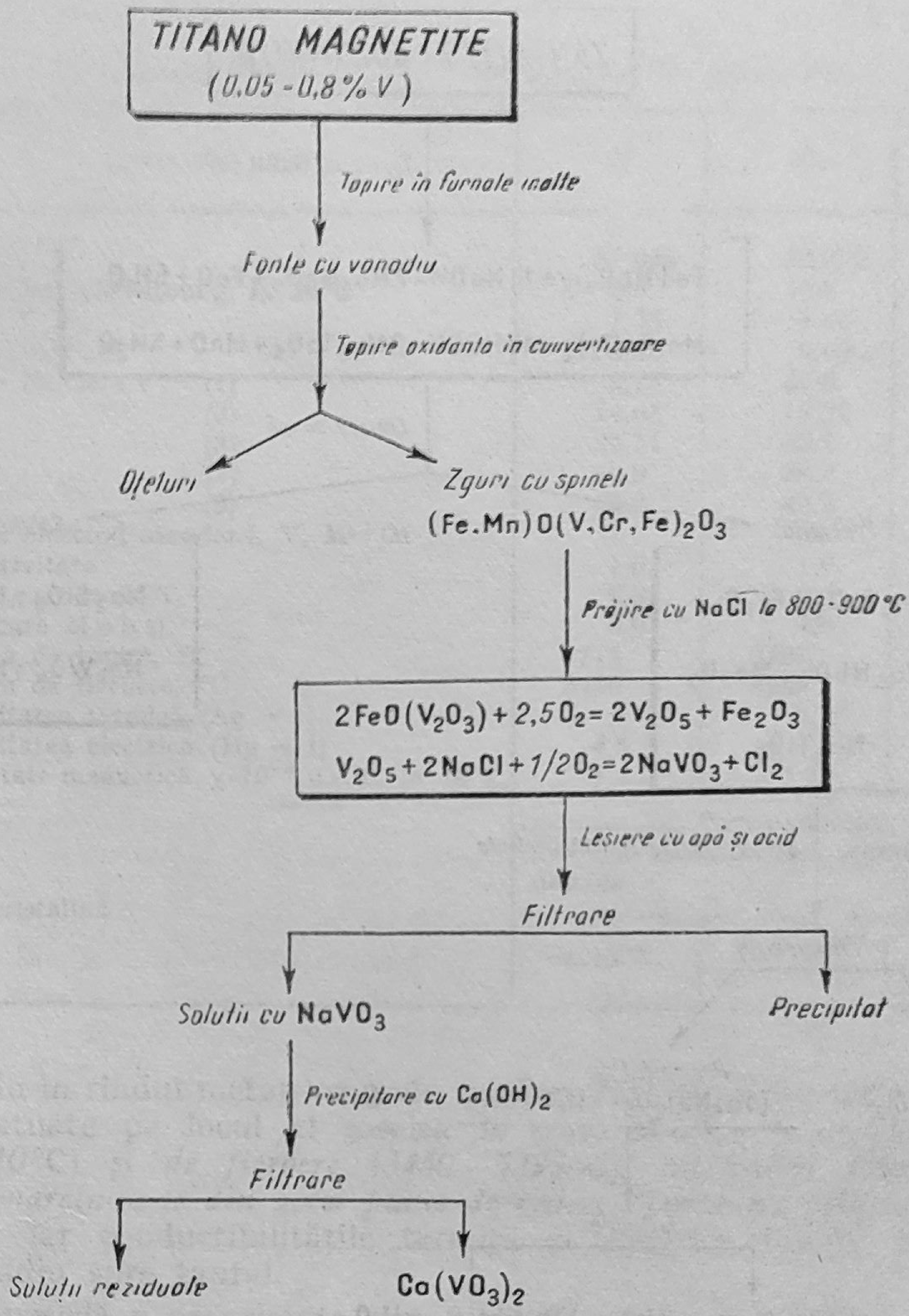

TITANO MAGNETITE
(0.05 - 0,8 % V)
Topire în furnale înalte
Fonte cu vanadiu
Topire oxidantă în convertizoare
Oțeluri
Zguri cu spineli
(Fe.Mn)O(V,Cr,Fe)2O3
Prăjire cu NaCl la 800-900 °C
2FeO(V2O3) + 2,5O2 = 2V2O5 + Fe2O3
V2O5 + 2NaCl + 1/2O2 = 2NaVO3 + Cl2
Leșiere cu apă și acid
Filtrare
Soluții cu NaVO3
Precipitat
Precipitare cu Ca(OH)2
Filtrare
Soluții reziduale
Ca(VO3)2

Fig. 15.6 Schema tehnologică de extracție a vanadiului din titanomagnetite.

obține $NaVO_3$ care se leșiază cu apă și acid și se precipită cu $Ca(OH)_2$ sub formă de $Ca(VO_3)_2$ (fig. 15—6).

Nb și Ta se extrag mai ales prin topire cu NaOH la 800—850 °C. Niobații rezultați după leșiere cu apă se descompun cu HCl, obținîndu-se un precipitat alb de oxizi hidratați (fig. 15—7).

În stare metalică se obțin pe cale metalotermică, prin reducerea oxizilor sau halogenurilor cu Ca, Na sau Al (4.2.1.6.) ori prin reducerea halogenurilor, în special de vanadiu cu hidrogen molecular la cald (4.2.1.4). Metoda aluminotermică se aplică mai ales cînd se urmărește obținerea *ferovanadiului* sau *ferotantalului*. Frecvent se utilizează disocierea termică a halogenurilor după procedeul van Arkel și De Boer la 1800—2 000 °C (4.5.2.2.) cînd rezultă metale în stare pură.

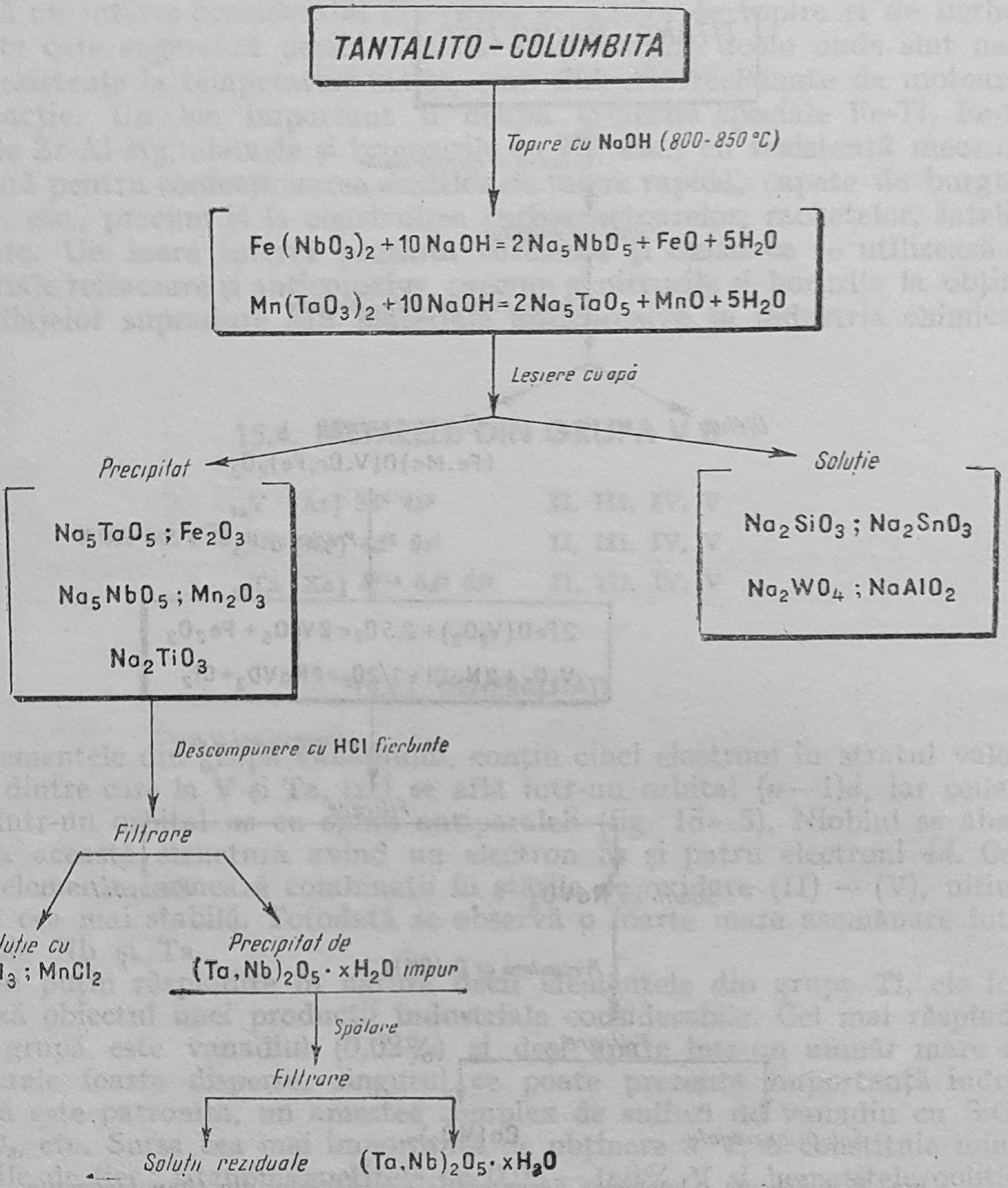

TANTALITO - COLUMBITA
Topire cu NaOH (800-850 °C)
$Fe(NbO_3)_2 + 10 NaOH = 2Na_5NbO_5 + FeO + 5H_2O$
$Mn(TaO_3)_2 + 10 NaOH = 2Na_5TaO_5 + MnO + 5H_2O$
Leșiere cu apă
Precipitat
Na_5TaO_5 ; Fe_2O_3
Na_5NbO_5 ; Mn_2O_3
Na_2TiO_3
Soluție
Na_2SiO_3 ; Na_2SnO_3
Na_2WO_4 ; $NaAlO_2$
Descompunere cu HCl fierbinte
Filtrare
Soluție cu $FeCl_3$; $MnCl_2$
Precipitat de $(Ta, Nb)_2O_5 \cdot xH_2O$ impur
Spălare
Filtrare
Soluții reziduale
$(Ta, Nb)_2O_5 \cdot xH_2O$

Fig. 15.7 Schema tehnologică de extracție a Nb și Ta din tantalocolumbite.

15.4.2. PROPRIETĂȚI FIZICE

Spre deosebire de vanadiu care are aspectul oțelului, fiind colorat în cenușiu deschis, niobiul și tantalul sînt metale alb-argintii lucioase, toate cu structură cristalină cubică centrată (tabela 15—5). În stare pură au proprietatea de a fi extrem de plastice, maleabile și ductile, mai ales tantalul, putînd fi trase în fire și foi la rece, rezistente la rupere. Prin impurificare cu oxigen, azot, hidrogen, bor, carbon își modifică considerabil proprietățile mecanice și fizice, în special plasticitatea devenind dure și casante.

Tabela 15–5

Principalele proprietăți fizice ale metalelor din grupa VB

	V	Nb	Ta
Masa atomică	50,941	92,906	180,947
Volumul atomic, cm³/atom.g. la 20 °C	8,3	10,8	10,9
Raza atomică, Å	1,35	1,47	1,47
Raza ionică, M^{5+}, Å	0,40	0,69	0,68
Potențial de ionizare eV (1)	6,74	6,88	7,88
(2)	14,65	14,32	16,2
(3)	29,31	28,1	22,3
(4)	48,0	38,3	33,1
(5)	65,2	49,5	45,0
Potențial de electrod standard, V, M^{5+}/M	—	−0,6	−0,7
Electronegativitate	1,6	1,6	1,5
Densitate, g/cm³ la 20 °C	6,3	8,4	16,6
Duritate (scara Mohs)	6,0	6,0	6,0
Temperatura de topire, °C	1715	2420	3010
Temperatura de fierbere, °C	3450	4930	5425
Conductibilitatea termică (Ag = 1)	—	0,12	0,13
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	4,5	7,2	7,6
Susceptibilitate magnetică, $\chi \cdot 10^{-6}$ u.e.m. la 18 °C	1,4	2,34	0,84
	← Paramagnetice →		
Culoare	Cenușiu-deschis	← Alb-argintie →	
Structura cristalină	← c.c. →		
Răspîndire, %	$2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$

Se înscriu în rîndul metalelor grele, cu densități cuprinse între 6,3–16,6 și dure, situate pe locul al șaselea în scara Mohs. *Punctele de topire (1715–3010 °C) și de fierbere (3450–5425 °C), au valori foarte ridicate, tantalul remarcîndu-se din acest punct de vedere.* Toate au proprietăți paramagnetice, iar conductibilitățile termice și electrice relativ mici, cresc de la vanadiu spre tantal.

Niobiul posedă o proprietate remarcabilă, avînd temperatura de supraconducție cea mai ridicată dintre toate metalele, devenind supraconductor peste 9,22 °K, fiind urmat de tantal (4,48 °K).

Vanadiul, niobiul și tantalul formează numeroase aliaje cu Al, Ti, Zr, Cr, ~~Mo~~, W, Mn, Fe, etc., deosebit de solicitate de industria metalurgică și de construcții de mașini (tabela 15–6).

15.4.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Elementele din subgrupa vanadiului se caracterizează prin activitate chimică redusă, *Nb și Ta excelînd printr-o mare stabilitate față de diferiți agenți chimici, comparabilă cu a metalelor nobile.* În această direcție se remarcă *extraordinara rezistență la coroziune a Ta asemănătoare cu a platinei.*

Tabela 15–6

Aliaje cu vanadiu, niobiu şi tantal

Denumirea	*Compoziţia, %*	*Întrebuinţări*
Aliaj Wikallovy	6–16 V; 31–62 Co; 35–52 Fe	Magneţi permanenţi
Aliaj Remendur	4 V; 48 Co; 50 Fe	Magneţi permanenţi
Aliaj Permendur	2 V; 49 Co; 49 Fe	Magneţi permanenţi
Aliaj Celsit	0,6 V; 31 Co; 25 W; 2,8 C; rest Fe	Cuţite de strung
Oţel aliat	0,15–0,25 V; 0,4–0,5 C; 0,3–0,4 Mn; 1,4–1,5 Si; 1,5–1,5 Cr; rest Fe	Scule
Oţel rapid	1,5 V; 0,5 Mo; 0,8 C; max. 0,35 Si; max. 0,4 Mn; 19 W; 18 Co; 4 Cr; rest Fe	Cuţite de strung foarte solicitat
Oţel Ni-Cr	0,8 Nb; 3,5 Ni; 13 Cr; rest Fe	
Oţel Cr	0,8 Nb; 5 Cr; 0,1 C; rest Fe	
Oţel Cr-Mo	1–1,3 Nb; 0,12–0,19 C; 8–8 Cr; 0,5 Mo; rest Fe	
Nicrom	10 Nb; 75 Ni; 15 Cr	
Alnico	0,8 Nb; 8 Al; 24 Co; 13 Ni; 3 Cu; rest Fe	
Oţel dur	70 Ta; 30 Fe	
Thoran	4 Ta; 4 C; 92 W;	Cuţite de strung
Aliaj metaloceramic	87 TaC; 13 Ni	Lagăre

În aer umed sau uscat nu se oxidează la temperatura obişnuită. Pulberile de Nb şi Ta încălzite la 1200°C descompun violent apa cu degajare de hidrogen. La cald reacţionează cu borul, siliciul, carbonul şi azotul formînd *compuşi interstiţiali caracterizaţi prin durităţi mari, apropiate de a diamantului* (VB_2, NbC, TaC, VN, NbN, TaN), *cu puncte de topire înalte* (NbB_2, Ta_2B cu *p.t.* 3 000°C, NbC, TaC cu *p.t.* 3900°C şi TaN 3440°C) şi *cu proprietăţi anticorozive* (NbB_2, VC, NbC, TaC, VSi_2, $NbSi_2$, etc.). Cu hidrogenul rezultă compuşi interstiţiali care de fapt sînt soluţii solide de hidrogen în metal $VH_{0.6}$, NbH, $TaH_{0,8}$. De asemenea, prin încălzire puternică reacţionează cu oxigenul, sulful şi halogenii, formînd compuşii de tipul: M_2O_5, V_2S_3, Nb_2S_3, TaS_2 şi MX_5 cu excepţia vanadiului care trece în VF_5, VCl_4, VBr_3 şi VI_3.

La temperatura obişnuită Nb şi Ta nu sînt atacate de nici un acid mineral diluat sau concentrat şi nici de apa regală cu excepţia acidului fluorhidric, care le dizolvă la rece. În cazul Nb se utilizează HF în amestec cu HNO_3. Vanadiul, element în general rezistent la acizi şi baze, se dizolvă uşor în $HClO_4$ şi HNO_3 la rece precum şi în HF şi apă regală. Reacţionează cu topiturile alcaline transformîndu-se în vanadaţi, niobaţi sau tantalaţi cu degajare de hidrogen.

15.4.4. COMBINAŢII CHIMICE

V, Nb şi Ta formează combinaţii în toate stările de oxidare cuprinse între (II) şi (V) cele mai stabile şi caracteristice fiind în starea de oxidare (V), la vanadiu chiar şi starea de oxidare (IV). În toate stările

Tabela 15—7

Principalii ioni ai elementelor din subgrupa vanadiului în funcție de starea de oxidare

Starea de oxidare	V	Nb	Ta
II	Combinații hipovanadoase V^{2+}, $[V(H_2O)_6]^{2+}$, $[V(CN)_6]^{4-}$ violet, roz, galbene-brun ; roșii-violet în soluții apoase	Nb^{2+} Negre	Ta^{2+} Negre, verzi
III	Combinații vanadoase V^{3+}, $[V(H_2O)_6]^{3+}$, VO^+ vanadil, $[VF_6]^{3-}$, $[V(CN)_6]^{3-}$, $[V(SCN)_6]^{3-}$, verzi în soluții apoase	Nb^{3+} Negre	Ta^{3+} Negre, verzi
IV	Combinații hipovanadice V^{4+}, $[V(H_2O)_6]^{4+}$, VO^{2+} vanadil, VO_3^{2-} brun-verzi, albastre albastru în soluții apoase	Nb^{4+} Negre-brune,	Ta^{4+} Brune, verzi, cenușii
V	Combinații vanadice V^{5+}, VO^{3+} vanadil, VO_4^{3-}, VO_3^-, $V_2O_7^{4-}$, $V_3O_9^{3-}$, $[VF_6]^-$, $[VOF_4]^-$ galben, portocalii, roșii	Nb^{5+}, NbO^{3+} niobil NbO_4^{3-}, NbO_3^-, $Nb_2O_7^{4-}$, $[NbF_7]^{2-}$, $[NbCl_6]^-$, $[NbOX_4]^-$ incolore, galben-portocalii	Ta^{5+}, TaO^{3+} tantanil TaO_4^{3-}, TaO_3^-, $(TaO_3^-)_n$, $Ta_2O_7^{4-}$, $[TaF_8]^{3-}$, $[TaF_7]^{2-}$, $[TaF_6]^-$, $[TaOF_4]^-$, $[TaOF_5]^{2-}$ incolori, galben-brune

de oxidare cu excepția celei (V), ionii liberi sînt paramagnetici și intens colorați. În tabela 15—7 sînt trecuți principalii ioni ai elementelor din grupa vanadiului în diferitele stări de oxidare și culoarea lor. În general, cele mai numeroase și importante, în toate stările de oxidare sînt combinațiile vanadiului.

15.4.4.1. STAREA DE OXIDARE (II)

Se cunosc un număr relativ mic de combinații în special dihalogenuri, sulfuri, oxizi și hidroxizi, cu stabilitate redusă și accentuat caracter reducător. În contact cu apa și aerul se oxidează ușor cu degajare de hidrogen. De exemplu :

$$VCl_2 + H_2O \rightleftharpoons VOCl + HCl + 1/2H_2 \qquad (15-5)$$

$$3TaCl_2 + 3H_2O \rightleftharpoons 2TaCl_3 + Ta(OH)_3 + 3/2H_2 \qquad (15-6)$$

Compușii de V(II) denumiți hipovanadoși, în soluții apoase sînt colorați în violet-roz. După sistemul de cristalizare, stabilitate și caracterul reducător, se aseamănă cu cei de Fe(II). De exemplu, sulfatul de V(II), care se prezintă sub formă de cristale monocline violet cu 7 molecule de apă $VSO_4 \cdot 7H_2O$ este izomorf cu sulfaţii magnezieni de tipul $M^{II}SO_4 \cdot 7H_2O$ şi formează sulfaţi dubli monoclini de tipul $M^{I}_{2}V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ izomorfi cu cei de Fe(II) şi Cr(II). La fel $K_4[V(CN)_6] \cdot 3H_2O$ cristale monocline galben-brune, reaminteşte $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ cristale monocline galbene.

15.4.4.2. STAREA DE OXIDARE (III)

Compuşii de Nb şi Ta sînt mai puţin numeroşi decît cei de vanadiu şi mai puţin stabili. Se cunosc toate halogenurile cu excepţia iodurii de Ta şi oxizii corespunzători, cel de Ta fiind un oxid hidratat $Ta_2O_3 \cdot 3H_2O \sim 2Ta(OH)_3$. Combinaţiile în starea de oxidare (III) se evidenţiază prin caracter reducător accentuat şi tendinţă de oxidare chiar şi în prezenţa aerului. Compuşii de V(III) denumiţi vanadoşi, sînt coloraţi în verde în soluţii apoase. Stabilitatea lor fiind mai mică decît a celor de Fe(III), hidrolizează puternic cu apa, spre a forma săruri bazice de *vanadil VOX*. În mediu acid sau alcalin, descompun apa cu degajare de hidrogen. La cald trihalogenurile disproporţionează conform reacţiei:

$$3MX_3 \rightarrow 2MX_2 + MX_5 \qquad (15-7)$$

Sulfatul de vanadiu (III), $V_2(SO_4)_3$, care este o pulbere galbenă, solubilă în apă, are proprietatea de a forma alaun de tipul $M^IV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, unde: $M^I = K$, Rb, Cs, Tl, NH_4, coloraţi în violet, roşu sau albastru. $K_3[V(CN)_6]$ cristale roşii monocline, solubile în apă este analog cu $K_3[Fe(CN)_6]$.

15.4.4.3. STAREA DE OXIDARE (IV)

Vanadiul (IV), formează un număr mare de compuşi stabili în aer, cu caracter reducător şi hidrolizabile în apă:

$$VX_4 + H_2O \rightleftharpoons VOX_2 + 2HX \qquad (15-8)$$

Combinaţiile de acest gen denumite hipovanadice în soluţii apoase sînt colorate în albastru. Nb(IV) şi Ta(IV) sînt reprezentate printr-un număr mai mic de compuşi, care spre deosebire de cei de V(IV) au o stabilitate redusă. La cald, halogenurile lor disproporţionează conform reacţiei:

$$2MCl_4 \rightarrow MCl_5 + MCl_3 \qquad (15-9)$$

15.4.4.4. STAREA DE OXIDARE (V)

Vanadiul, niobiul şi tantalul, în starea de oxidare (V), formează cele ma numeroase şi importante combinaţii cu stabilitatea cea mai mare şi cu tendinţă accentuală de complexare, iar în cazul vanadiului şi de condensare. Combinaţiile de V(V) denumite vanadice, sînt colorate în galben, portocaliu, roz. Spre deosebire de Nb şi Ta la care se cunosc toate pentahalogenurile

MX_5 incolore, galbene sau purpurii, la vanadiu există numai fluorura VF_5 lichid incolor la temperatura camerei. Derivații cu clor și brom, monomeri în stare gazoasă, dimerizează în stare cristalină M_2X_{10}. Pentahalogenurile hidrolizează puternic cu apa trecînd în *oxihalogenuri* de tipul MOX_3, hidroliza putînd avansa pînă la formarea de pentaoxizi M_2O_5 care în cazul Nb și Ta sînt hidratați : $Nb_2O_5 . nH_2O$, *(acid niobic)* și $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ *(acid tantalic)*.

În prezența fluorurilor alcaline, pentafluorurile trec cu ușurință în fluorocomplecși cu număr de coordinare 6 la vanadiu, 6 și 7 la niobiu și 6, 7 și 8 la tantal: $M^I[VF_6]$; $M^I[NbF_6]$; $M^I[TaF_6]$ $M^I_2[NbF_7]$; $M^I_2[TaF_7]$; $M^I_3[TaF_8]$. Pentaoxizii de Nb și Ta sînt greu solubili în acizi, spre deosebire de V_2O_5 ușor solubil în acizi concentrați. Prin fierbere cu hidroxizi alcalini se transformă în *metavanadați* (M^IVO_3), *metaniobați* (M^INbO_3), *metatantalați* (M^ITaO_3), iar prin topire cu amestec de hidroxizi și carbonați alcalini, trec în *ortovanadați* ($M^I_3VO_4$), *ortoniobați* ($M^I_3NbO_4$) sau *ortotantalați* ($M^I_3TaO_4$). Soluțiile de metavanadați, niobați sau tantalați polimerizează întocmai ca metafosfatul rezultînd *polimetacombinații* de tipul $(M^IVO_3)_n$, $(M^INbO_3)_n \cdot \cdot xH_2O$, $(M^ITaO_3)_n$. Prin acidularea soluțiilor de orto- combinații se formează produși de condensare *izopolicombinații* (11.18.1.) tri-, penta-, hexa-, deca-, dodeca- mai ales la vanadiu :

$$3VO_4^{3-} + 6H^+ \rightleftharpoons V_3O_9^{3-} + 3H_2O \qquad (15-10)$$

$$10V_3O_9^{3-} + 12H^+ \rightleftharpoons 3[V_{10}O_{28}]^{6-} + 6H_2O \qquad (15-11)$$

De asemenea la vanadiu se cunosc numeroase *heteropolicombinații* (11.18.2).

15.4.5. ÎNTREBUINȚĂRI

V,Nb și Ta prezintă importanță considerabilă din punct de vedere industrial, aflîndu-se printre cele mai valoroase metale ale tehnicii moderne. Aceste elemente intră în compoziția a numeroase aliaje cu proprietăți foarte căutate mai ales în oțeluri speciale în industria aeronautică și spațială (avioane, rachete, sateliți), în industria metalurgică (locomotive, motoare, tractoare, scule de tăiere rapidă), în industria chimică (aparatură rezistentă la acizi, catalizatori, coloranți pentru sticlă și ceramică), în industria electronică (aliaje magnetice), etc. Tantalul fiind foarte ductil poate fi tras în fire pentru becuri electrice, tuburi electronice, iar pe baza rezistenței la coroziune se utilizează la fabricarea recipienților destinați transportului de acizi. Niobiul are aplicații ca supraconductor.

15.5. METALELE DIN GRUPA VI B

$_{24}Cr$ [Ar] $3d^5$ $4s^1$	II, III, IV, V, VI
$_{42}Mo$ [Kr] $4d^5$ $5s^1$	II, III, IV, V, VI
$_{74}W$ [Xe] $4f^{14}$ $5d^4$ $6s^2$	II, III, IV, V, VI

15.5.1. GENERALITĂŢI

În straturile *s* şi *d* cele mai exterioare, atomii acestor elemente posedă 6 electroni. La crom şi molibden se observă neregularităţi în succesiunea completării orbitalilor *d*, wolframul fiind singurul element din grupă care-şi dispune normal electronii, doi în orbitalul 6*s* şi patru în orbitalii 5*d* (fig. 15—8). Prin ionizare cele trei elemente se pot afla în stări de oxidare de la (II) la (VI), în metalcarbonili chiar în starea de oxidare zero.

La crom, cea mai stabilă stare de oxidare în mediu neutru este (III), în care se aseamănă cu Al şi Fe(III). Pentru molibden şi wolfram starea de oxidare cea mai stabilă este (VI), ambele elemente avînd proprietăţi apropiate, dar ceva mai îndepărtate de ale cromului. În stările de oxidare inferioare au proprietăţi metalice, pe cînd în cele superioare predomină caracterele nemetalice, evidenţiate prin aciditate şi tendinţa de a forma legături covalente.

În natură, cromul se află răspîndit de cîteva ori mai mult decît Cu, Ni, Co şi Zn însoţind adesea fierul în mineralele sale. Dintre minerale, cel mai important este cromitul $FeO \cdot Cr_2O_3$, din care se extrage prin topire cu Na_2CO_3 sub formă de Na_2CrO_4. Prin leşiere cu apă se îndepărtează fierul ca Fe_2O_3 iar soluţia se acidulează cu H_2SO_4, după care se lasă să cristalizeze $Na_2Cr_2O_7$, procedeu utilizat în ţara noastră la Tîrnăveni.

Molibdenul, deşi este răspîndit în natură asemănător cu plumbul şi staniul, aparţine elementelor rare, fiind foarte dispersat, concentraţia în roci depăşind rareori 1—2%. De obicei, apare în zăcăminte pegmatitice sau hidrotermale, sub formă de molibdenită: MoS_2 în amestec cu minereuri complexe de wolfram.

În vederea extragerii molibdenului, concentratele de sulfuri obţinute prin flotaţie, se prăjesc oxidant, apoi se leşiază cu hidroxid de amoniu 7—10%, transformîndu-se în $(NH_4)_2MoO_4$. După purificare se calcinează la trioxid MoO_3 (fig. 15—9). Alteori produsul rezultat la prăjirea oxidantă se topeşte reducător în vederea obţinerii feromolibdenului.

Wolframul este mai răspîndit decît molibdenul în scoarţa terestră sub formă de minerale cum sînt: wolframitul (Mn,Fe) WO_4 şi scheelitul $CaWO_4$. Pentru extragerea wolframului, concentratele de wolframit şi scheelit se sinterizează cu carbonat de sodiu la 800—900 °C şi apoi se leşiază cu apă. Din soluţiile de wolframat alcalin după purificare, se precipită $CaWO_4$ prin tratare cu $CaCl_2$,. Ulterior, precipitatul se descompune cu acid clorhidric.

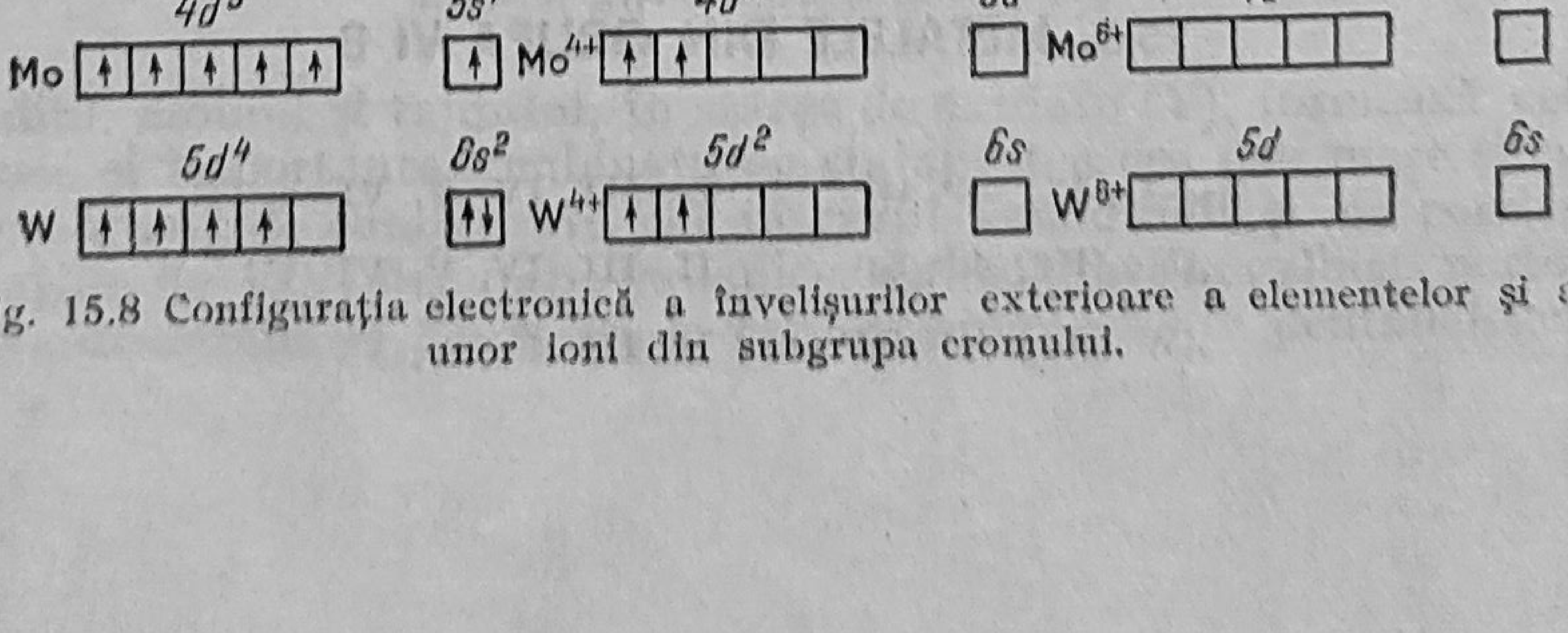


Fig. 15.8 Configuraţia electronică a învelişurilor exterioare a elementelor şi a unor ioni din subgrupa cromului.

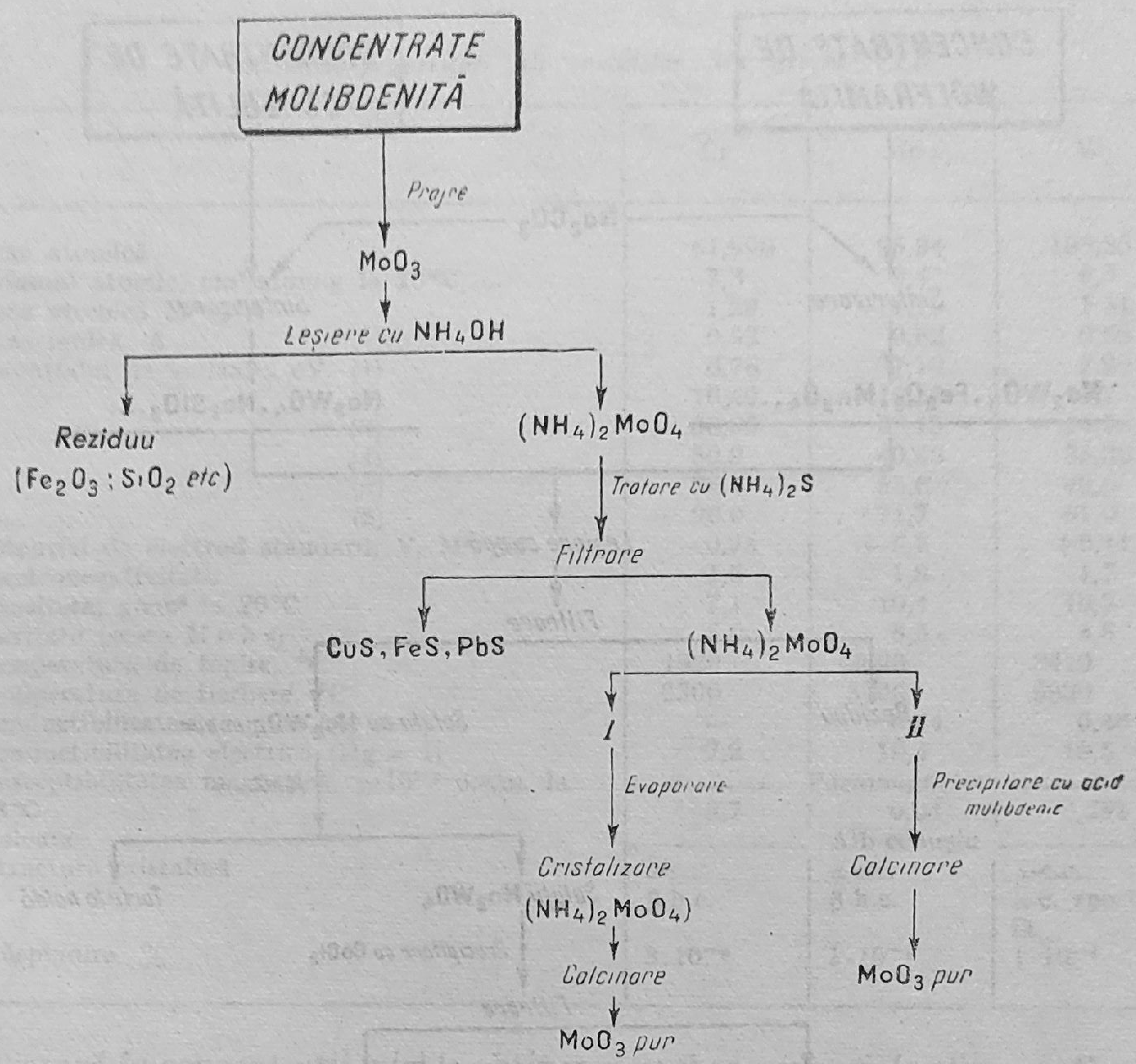

CONCENTRATE MOLIBDENITĂ
Prăjire
MoO_3
Leşiere cu NH_4OH
Reziduu
(Fe_2O_3 ; SiO_2 etc)
$(NH_4)_2MoO_4$
Tratare cu $(NH_4)_2S$
Filtrare
CuS, FeS, PbS
$(NH_4)_2MoO_4$
I
II
Evaporare
Precipitare cu acid molibdenic
Cristalizare
$(NH_4)_2MoO_4$)
Calcinare
Calcinare
MoO_3 pur
MoO_3 pur

Fig. 15.9 Schema tehnologică de extracţie a molibdenului din concentratele de molibdenită.

iar acidul wolframic separat, se usucă şi se calcinează la anhidridă wolframică WO_3 conform schemei din figura 15—10.

Cantităţi importante de *feroaliaje* (ferocrom, ferowolfram, feromolibden) se obţin prin reducerea oxizilor pe cale aluminotermică (4.2.1.6). În stare pură, W şi Mo se prepară prin reducerea trioxizilor cu hidrogen molecular la temperaturi de 1000—1100°C (4.2.1.4)

15.5.2. PROPRIETĂŢI FIZICE

Cr, Mo şi W în stare compactă sînt metale alb-argintii, lucioase cu structuri cristaline ce prezintă două modificaţii: una α şi una β. Modificaţiile α, cristalizează în reţele cubice centrate, iar cele β stabile la temperaturi ridicate (600—700°C) sînt hexagonale compacte la Cr şi Mo şi cubică specială la β-W. (tabela 15—8). În stare pură au proprietăţi mecanice bune putînd fi prelucrate sub presiune, Cr şi Mo în măsură mai mare decît W. La variaţii de temperatură, *rezistenţa mecanică se dovedeşte excelentă, din acest punct de vedere Mo ocupînd primul loc între metale*. Prin impurificare cu hidrogen,

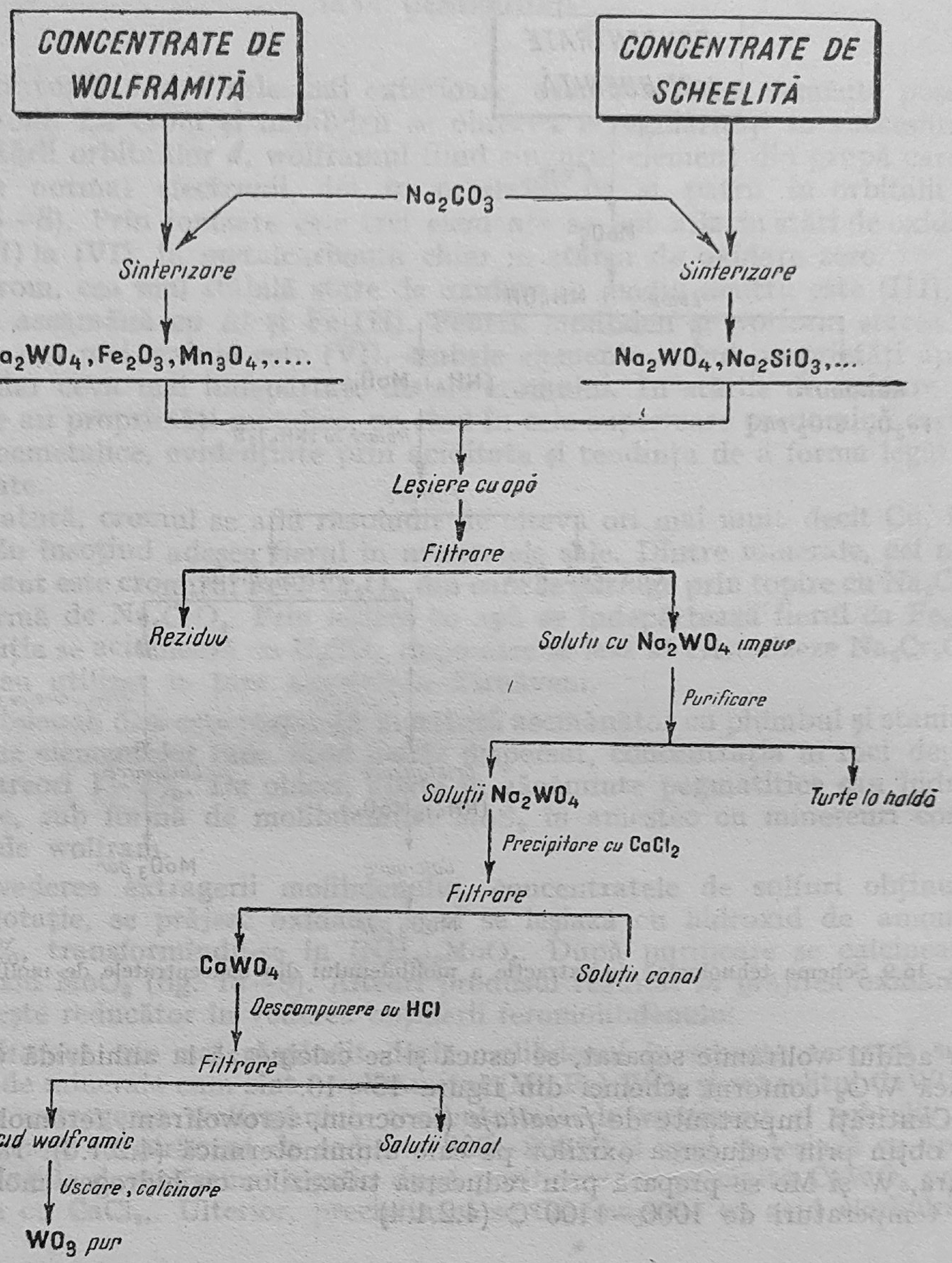

CONCENTRATE DE WOLFRAMITĂ
CONCENTRATE DE SCHEELITĂ
Na_2CO_3
Sinterizare
Sinterizare
$Na_2WO_4, Fe_2O_3, Mn_3O_4$,....
Na_2WO_4, Na_2SiO_3,...
Leșiere cu apă
Filtrare
Reziduu
Soluții cu Na_2WO_4 impur
Purificare
Soluții Na_2WO_4
Turte la haldă
Precipitare cu $CaCl_2$
Filtrare
$CaWO_4$
Soluții canal
Descompunere cu HCl
Filtrare
Acid wolframic
Soluții canal
Uscare, calcinare
WO_3 pur

Fig. 15.10 Schema tehnologică de extracţie a wolframului din concentratele de wolframită şi scheelită.

azot, carbon, oxigen, sulf, etc., devin dure, casante, fragile şi nu mai pot fi prelucrate sub presiune. Durităţile au valori cuprinse între 4,5—5,5 iar densităţile între 7,1—19,3, wolframul avînd aceeaşi densitate ca aurul. *Punctele de topire (1920—3410°C) şi de fierbere (2300—5930°C) foarte ridicate*, le atribuie utilizări deosebite în tehnică, *wolframul fiind cel mai greu fuzibil dintre toate elementele.* Conductibilităţile termice sînt bune, mai ales la wolfram care urmează după Ag, Au şi Al, iar cele electrice destul de mari întrecînd pe ale Fe şi Ni. Fiind dure şi rezistente la coroziune, Cr, Mo şi W se

Tabela 15–8

Principalele proprietăți ale metalelor din grupa VIB

	Cr	Mo	W
Masa atomică	51,996	95,94	183,85
Volumul atomic, cm^3/atom.g la 20 °C	7,3	9,4	9,5
Raza atomică M^{6+}, Å	1,29	1,10	1,41
Raza ionică, Å	0,52	0,62	0,68
Potențialul de ionizare, eV (1)	6,76	7,10	7,98
(2)	16,49	16,15	17,7
(3)	30,95	27,13	24,08
(4)	50,9	40,53	35,36
(5)	72,4	55,6	48,0
(6)	96,0	71,7	61,0
Potențial de electrod standard, V, M^{3+}/M	−0,74	−0,2	+0,11
Electronegativitate	1,6	1,8	1,7
Densitate, g/cm^3 la 20 °C	7,1	10,4	19,3
Duritate (scara Mohs)	5,0	5,5	4,5
Temperatura de topire, °C	1920	2620	3410
Temperatura de fierbere, °C	2300	3700	5930
Conductibilitatea termică (Ag = 1)	—	0,34	0,40
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	7,2	16,4	19,5
Susceptibilitatea magnetică, $\chi \cdot 10^{-6}$ u.e.m. la 18 °C	← Paramagnetice →		
	3,7	0,04	0,252
Culoare	← Alb-cenușiu →		
Structură cristalină	α-c.c. β-h.c.	α-c.c. β-h.c.	α-c.c. α-c. specială
Răspîndire, %	$3 . 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

utilizează în concentrații mici la obținerea unei game largi de aliaje cu Fe, Ni, Co, Mn, Ti, Zr, Al, etc, cărora le comunică aceste calități. Cromul este unul din componenții cei mai importanți ai aliajelor de fier, fără de care nu ar putea exista ramuri întregi ale industriei: oțeluri de construcție de înaltă rezistență pentru cele mai importante piese, oțeluri antiacide, inoxidabile, termostabile și refractare, oțeluri de scule, inclusiv cele de tăiere rapidă.

Tabela 15–9

Aliaje cu crom

Denumirea	*Compoziția, %*
Ferocrom	80 Cr; rest Fe
Akrit	30 Cr; 38 Co; 16 W; 2–3 C; 3 Mo; 9 Ni; rest Fe
Antoxid	20 Cr; 27–35 Ni; 41–42 Fe; 0,5–1 Si; 0,15 C
Cimet *A*	26–28; Cr; rest Fe
Kanthal	20 Cr; 5 Al; 1,5–3 Co; rest Fe
Megapyr	30 Cr; 65 Fe; 5 Al
Permatherm	20–22 Cr; 3–5 Al; rest Fe
Excello	14 Cr; 85 Ni; 0,5 Fe; 0,5 Mn
Cr-Fe-Al	25 Cr; 70 Fe; 5 Al

Totodată formează aliaje cu alte elemente cum sînt cele cu Ni pentru sîrme de rezistențe, termoelemente, etc. (tabela 15—9). Adaosuri mici de Mo îmbunătățesc mult calitățile oțelurilor, care devin mai dure, mai rezistente la coroziune, iar cele cu W și Cr au proprietăți magnetice. Wolframul dă cele mai importante aliaje metaloceramice dure iar oțelurile cu 1—2%W devin refractare, magnetice, etc. (tabela 15—10).

Tabela 15—10

Aliaje cu wolfram și molibden

Denumirea	*Compoziția, %*	*Întrebuințări*
Arbit	92 W; 4—5C; 2 Mo; 3 Cr; rest Fe	Cuțite strung
Borium	94 W; 4 C; rest Fe	Cuțite strung
Elmarid	83 W; 5,9 C; rest Co și Fe	Metal dur
Ferowolfram	pînă la 80 W; rest Fe	Adaus ptr. oțel
Feromolibden	pînă la 90 Mo; rest Fe	Dezoxid. oțel
Miramant	55 W; 2 C; 20 Mo; 15 Ta; rest Fe	Cuțite strung
Thoran	92 W; 4 C; 4 Ta; rest Fe	Cuțite strung
Volomit	93 W; 4 C; 2 Mo; rest Fe	Cuțite strung
Widia	5,5—11 Co; 5,4—8 C; 0,7 sau 12 Ti; rest W	Cuțite strung
Stellit	10—25 W; 40—55 Co; 15 — 35 Cr; 1,5—3 C	Cuțite strung
Permalloy	3 Mo; 0,5 Mn; 78,5 Ni; 18 Fe	Magneți

15.5.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Cromul și omologii săi, în condiții obișnuite sînt stabili în aer, apă și față de numeroși agenți chimici. La temperaturi ridicate, descompun vaporii de apă cu degajare de hidrogen și formare de dioxizi. Încălzit în aer sau oxigen între 500—900 °C, cromul arde transformîndu-se în Cr_2O_3 iar Mo și W se oxidează repede la trioxizii respectivi MoO_3 și WO_3. La cald se combină cu unele nemetale formînd compuși interstițiali cum sînt: hidrurile (CrH, CrH_2, CrH_3), *boruri de tipul* MB, MB_2, M_2B *cu proprietăți refractare și durități mari apropiate de diamant, siliciuri de tipul* MSi, M_3Si, MSi_2, M_3Si_2 *greu fuzibile și anticorozive, nitruri de tipul* MN și M_2N *refractare și foarte dure.* Numai W nu reacționează direct cu azotul la cald. Produșii de reacție rezultați prin tratare cu halogenii la cald sînt foarte diferiți: CrF_4, CrX_3 ($X = Cl, Br, I$), $MoCl_3$ în amestec cu $MoCl_4$ și $MoCl_5$, $MoBr_3$ și $MoBr_4$, WCl_6 și WBr_5. La fel în cazul reacției cu sulful se obțin compuși în stări de oxidare diferite: Cr_2S_3, MoS_2, MoS_3, WS_2 și WS_3.

Cromul cu potențialul de oxidare 0,74 V se dizolvă în acizi minerali diluați cu degajare de hidrogen și devine pasiv în HNO_3 concentrat și apă regală. Mo și W se dizolvă la cald în HNO_3 concentrat, apă regală, amestec de HF și HNO_3 și topituri alcaline oxidante. Spre deosebire de W, molibdenul se mai dizolvă în HCl și H_2SO_4 concentrați. Cromul și omologii săi formează *metalcarbonili mononucleari din clasa hexacarbonililor de tipul* $M(CO)_6$, în care metalul se află în starea de oxidare zero.

15.5.4. COMBINAŢII

Existenţa a 5 electroni celibatari distribuiţi în oribtalii *d* cu posibilităţi de a ocupa un număr mare de nivele energetice explică capacitatea lor de a forma un număr mare de combinaţii foarte variat colorate.

15.5.4.1. STAREA DE OXIDARE (II)

Aceste elemente în starea de oxidare (II), sînt reprezentate de un număr mic de combinaţii, toate cu stabilitate redusă, oxidîndu-se uşor în aer. Dintre ele, cromul formează dihalogenuri CrX_2 pe cînd la Mo şi W se cunosc numai combinaţii *cluster* (11.19) de tipul $[Mo_6X_8]X_4$ şi $[W_6X_8]X_4$, unde: $X = Cl, Br, I$.

Ionul cromos Cr^{2+} în soluţii acide, în general este albastru şi poate fi precipitat sub formă de hidroxid $Cr(OH)_2$, uşor oxidabil în aer la hidroxid cromic $Cr(OH)_3$. De altfel, toţi compuşii de Cr(II) sînt extrem de nestabili, asemănîndu-se cu cei de Fe(II) faţă de care au caracter mai reducător. Cr(II) are tendinţă de a forma complecşi din clasa *hexaamminelor* $[Cr(NH_3)_6]X_2$, unde: $X = Cl$, Br, I şi *acidocomplecşi* cum este $K_4[Cr(CN)_6] \cdot 3H_2O$.

15.5.4.2. STAREA DE OXIDARE (III)

Starea de oxidare (III) este importantă şi cea mai stabilă pentru crom, ea nefiind caracteristică pentru Mo şi W cărora le corespund un număr mic de combinaţii. Spre deosebire de Cr(III) şi Mo(III), wolframul nu formează trihalogenuri, oxid, sulfură şi nici compuşi coordinativi cu W(III).

Derivaţii de Cr(III) sînt foarte stabili în aer uscat iar în soluţii acide conţin ionul cromic Cr^{3+} în general colorat în violet care hidrolizează puternic cu apa. În soluţii alcaline, există ionii *cromiţi* CrO_2^-, respectiv ionii CrO_3^{3-} în soluţii puternic bazice:

$$Cr^{3+} + 3HO^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3 \equiv H_3CrO_3 \rightleftharpoons \underbrace{HCrO_2 + H_2O}_{\substack{\upharpoonleft\downharpoonright \\ CrO_2^- + H_3O^+}} \qquad (15-12)$$

Dizolvînd hidroxid de crom $Cr(OH)_3$ cu caracter amfoter în hidroxizi alcalini la $pH \sim 11{,}8$ rezultă *hidroxocromiţi* de formulă generală: $M^I_{n-3}[Cr(OH)_n]$, unde: $n = 4,5,6,7,8$. Sulfatul de crom $Cr_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ cu $n = 3-18$ formează *alauni* de tipul $M^ICr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ izomorfi cu cei de Al şi Fe(III). De asemenea se cunosc $Cr(NO_3)_3 \cdot nH_2O$, $CrPO_4$, Cr_2S_3... etc. Din cauza proprietăţilor remarcabile de a forma compuşi coordinativi, în soluţii apoase nu există practic ioni de Cr^{3+} ci numai *ioni hexahidrataţi* $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ de culoare violet. Principalele combinaţii complexe ale Cr(III) sînt descrise în capitolul 11.6.

Combinaţiile de Mo(III) au stabilitate mijlocie, caracter reducător, sînt foarte variat colorate de la galben-roz-verde la negru şi au tendinţa de a trece în combinaţii complexe cu stabilitate mare cum sînt: $M^I[MoF_4]$;

$M_3^I[MoCl_6]$; $K_4[Mo(CN)_7(H_2O)]\cdot H_2O$, $K_3[Mo(NCS)_6]\cdot 4H_2O$. Dintre puținii compuși ai W(III) amintim: $M_3^I[W_2Cl_9]$ și $M_3^I[W_2Br_9]$ de *tip cluster* precum și $M^I[WF_4]\cdot nH_2O$.

15.5.4.3. STAREA DE OXIDARE (IV)

S-au sintetizat un număr redus de combinații, foarte variat colorate și cu stabilitate mică. Dintre halogenuri, se cunosc tetraclorurile MCl_4, fluorurile de Cr și W, bromura de Mo și iodura de W. Dioxizii sînt substanțe greu solubile în apă și acizi, MoO_2 și WO_2 avînd caracter amfoter. Cele mai stabile combinații sînt *acidosărurile* printre care amintim: $K_4[Mo(CN)_8]\cdot 2H_2O$ și $K_4[W(CN)_8]\cdot 2H_2O$ substanțe cristaline colorate în galben.

15.5.4.4. STAREA DE OXIDARE (V)

De asemenea se constată existența unui număr scăzut de compuși, caracterizați prin stabilitate redusă și foarte variat colorați. La crom se cunoaște o singură pentahalogenură CrF_5 roșie, la molibden MoF_5 și $MoCl_5$ iar la wolfram WCl_5 și WBr_5.

15.5.4.5. STAREA DE OXIDARE (VI)

Este caracteristică elementelor subgrupei cromului, mai ales pentru Mo și W la care s-au preparat numeroase combinații în majoritate complecși. Cr(IV) nu formează halogenuri, la Mo(VI) se cunoaște MoF_6 iar wolframului îi corespund toate halogenurile cu excepția iodurii. În general halogenurile sînt covalente, ușor volatile, se dizolvă în solvenți organici, iar cu apa hidrolizează la *oxicloruri* de tipul MO_2X_2 și de tipul MOX_4 în cazul Mo și W. Trioxizii CrO_3 cristale roșii, MoO_3 cristale albe și WO_3 cristale galbene, se comportă ca anhidride acide, cărora le corespund: *acidul cromic* H_2CrO_4 soluție apoasă galben-roșie, *acidul molibdenic* H_2MoO_4 cristale albe și *acidul wolframic* H_2WO_4 pulbere galben-portocalie.

Ionii cromați CrO_4^{2-} de culoare galbenă, stabili în soluții alcaline, trec în *dicromați* $Cr_2O_7^{2-}$ de culoare roșie-portocalie în soluții acide:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad (15-13)$$

Prin tratarea oxizilor cu hidroxizi alcalini, se obțin *cromați* ($M_2^ICrO_4$), *molibdați* ($M_2^IMoO_4$) și *wolframați* ($M_2^IWO_4$), substanțe binecunoscute prin tendința remarcabilă de a forma în urma proceselor de condensare *izo-* și *heteropolianioni* (11.18.2).

15.5.5. ACȚIUNE FIZIOLOGICĂ, INTREBUINȚĂRI

Din punct de vedere fiziologic, compușii de Cr(III) și Cr(VI) sînt toxici pentru om și animale, cromații și bicromații provocînd dermatoze, ulceroze, laringite, tulburări gastrice, etc. O mică toxicitate se observă și la compușii de wolfram, spre deosebire de unii compuşi de molibden care catalizează numeroase reacţii ale celulelor vii, compuşi ce au un rol important şi în procesul de nutriţie a plantelor.

Cr,Mo şi W se utilizează în metalurgie la obţinerea unor oţeluri speciale de ferocrom, feromolibden sau ferowolfram, cărora le conferă proprietăţi mecanice deosebite (duritate, tenacitate, rezistenţă la coroziune), cu largi aplicaţii. Dintre acestea menţionăm oţelurile rapide pentru confecţionarea sculelor de tăiere rapidă, burghie, foraje, oţeluri cu Mo utilizate la blindaje, guri de foc, etc. Aliajele Co-W se aplică la fabricarea sculelor speciale.

Sub formă de pulberi sau compuşi au proprietăţi catalitice. Wolframul avînd punct de topire înalt se utilizează sub formă de fire la confecţionarea lămpilor cu incandescenţă. Compuşii de crom se aplică în tăbăcărie, mordanţi în vopsitorie, pigmenţi minerali, vopsele, cerneluri, la fabricarea sticlelor iar MoS_2 ca lubrefiant.

15.6. METALELE DIN GRUPA VII B

$_{25}$Mn	[Ar] $3d^5$ $4s^2$	II, III, IV, V, VI, VII
$_{43}$Tc	[Kr] $4d^6$ $5s^1$	II, III, IV, V, VI, VII
$_{75}$Re	[Xe] $4f^{14}$ $5d^5$ $6s^2$	II, III, IV, V, VI, VII

15.6.1. GENERALITĂŢI

Configuraţia electronică a straturilor exterioare *s* şi *d*, în cazul elementelor din subgrupa manganului, conţine 7 electroni situaţi doi în orbitalii *ns* şi cinci în orbitalii $(n-1)d$. La tehneţiu se observă o abatere de la regula generală de ocupare cu electroni, fenomen des întîlnit la elementele tranziţionale (fig. 15—11).

Prin ionizare, aceste elemente formează compuşi în stări de oxidare foarte variate, de la (II) la (VII), în metal carbonili aflîndu-se chiar în starea de oxidare zero. Pentru mangan, cea mai stabilă stare de oxidare este (II), spre deosebire de Tc şi Re, a căror combinaţii au cea mai mare stabilitate în stările de oxidare (VII) şi (IV).

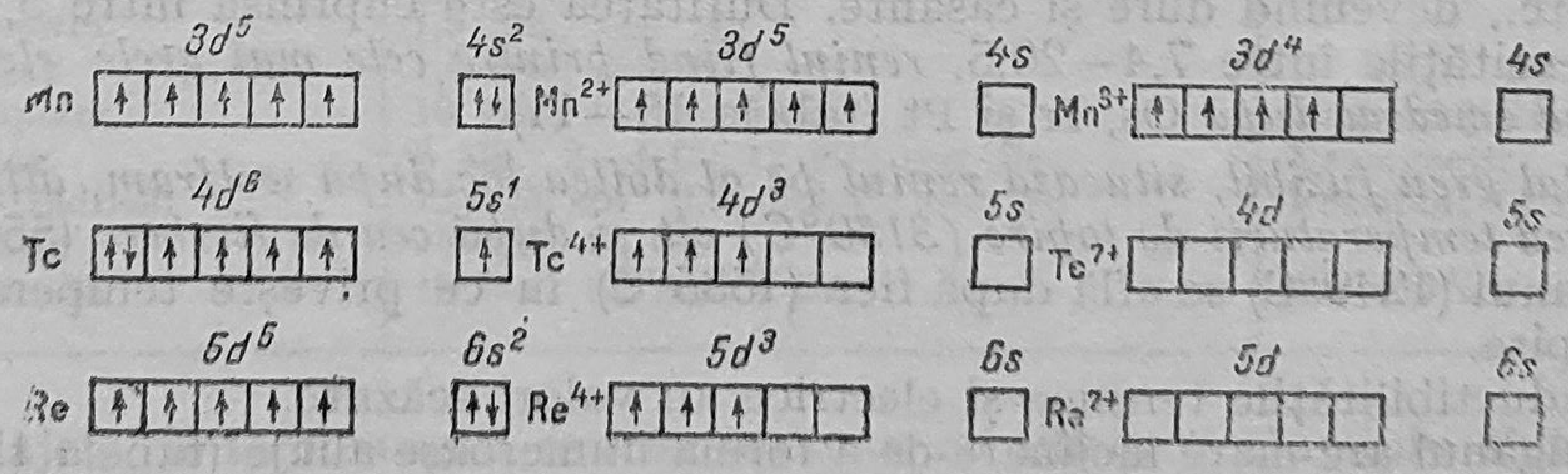


Fig. 15.11 Configuraţia electronică a învelişurilor exterioare a elementelor şi unor ioni din subgrupa manganului.

Manganul este un element destul de răspîndit în natură (0,1%) mai ales sub formă de oxizi: Mn_3O_4 -hausmanit, Mn_2O_3 -braunit, MnO_2 -piroluzit precum şi sub formă de carbonat $MnCO_3$ -rodocrozit.

Tehneţiul, element radioactiv se obţine numai pe cale artificială, de exemplu prin iradierea molibdenului cu deuteroni de 5 MeV:

$$^{A}_{42}Mo + ^{2}_{1}D \rightarrow ^{A+1}_{43}Tc + ^{1}_{0}n$$

În cantităţi mari, Tc rezultă în reactorii nucleari printre produsele de fisiune, principala sursă de sinteză a ^{99}Tc ($T = 2{,}12 \cdot 10^5\ a$), randamentul fiind de 6,2% la fisiunea ^{235}U, respectiv 10 g Tc pentru fiecare kilogram de plutoniu.

Reniul se întîlneşte foarte rar ($1.10^{-7}\%$) şi însoţeşte frecvent molibdenul în molibdenită MoS_2 şi unele reziduuri de la prelucrarea cuprului, care se oxidează puternic şi apoi se leşiază spre a se trece reniul sub formă de perrenaţi.

Cel mai adesea manganul se obţine ca feromangan cu 85—88% Mn şi 7% C prin topire cu cărbune în furnale înalte sau în cuptoare electrice sub formă de aliaje Mn_3C izomorfe cu cementita Fe_3C, utilizate la dezoxidarea oţelurilor.

Manganul metalic pur (94—96% Mn) se obţine din oxizi prin aluminotermie (4.2.1.6.) sau prin electroliza soluţiilor apoase de sulfat $MnSO_4$.

Reniul acumulat în prafurile volatile de la prăjirea concentratelor de molibden sub formă de Re_2O_7, se extrage cu ajutorul apei sub formă de $HReO_4$ solubil. Acesta se transformă în $KReO_4$ sau Re_2O_7 şi se reduce cu hidrogen molecular la cald (4.2.1.4). Reniul pur se prepară şi prin disocierea termică a Re_3Cl_9.

15.6.2. PROPRIETĂŢI FIZICE

Manganul, tehneţiul şi reniul în stare metalică, au aspect cenuşiu ca fierul în cazul manganului sau alb-argintiu în cazul Tc şi Re. Primul element, manganul prezintă patru modificaţii alotrope, dintre care formele α, β şi δ sînt cristalizate în reţele cubice iar γ-tetragonală cu feţe centrate. Celelalte metale Tc şi Re au structură hexagonal compactă. În stare pură proprietăţile mecanice bune ale lor (Re fiind mai maleabil şi ductil decît W) se modifică prin impurificare cu carbon, azot, fosfor, sulf, bor, etc., devenind dure şi casante. Duritatea este cuprinsă între 5,6—7,4 iar densităţile între 7,4—20,5, *reniul fiind printre cele mai grele elemente, urmînd imediat după* Os, Ir şi Pt (tabela 15—11).

Metal greu fuzibil, situează reniul pe al doilea loc după wolfram, atît după valoarea temperaturii de topire (3150°C) cît şi după cea de fierbere (5500°C). Manganul (1249°C) se află după fier (1535°C) în ce priveşte temperaturile de topire.

Conductibilităţile termice şi electrice au valori scăzute.

Manganul are mare înclinare de a forma numeroase aliaje (tabela 15—12) cu majoritatea elementelor, cele mai importante fiind *feromanganul* şi aliajele Mn-Cr, Mn-Cu, Mn-Ni, Cu-Mn-Ni, Cu-Zn-Mn, etc.

Tabela 15–11

Principalele proprietăți fizice ale metalelor din grupa VII B

	Mn	Tc	Re
Masa atomică	54,938	98,90	186,2
Volumul atomic, cm³/atom.g la 20 °C	7,4	8,6	8,8
Raza atomică, M^{7+}, Å	1,28	1,36	1,38
Raza ionică, Å	0,46	0,56	0,77
Potențialul de ionizare, eV (1)	7,43	7,28	7,87
(2)	15,64	15,26	16,6
(3)	33,69	29	26
(4)	53	43	38
(5)	76	59	51
(6)	101	76	65
Potențial de electrod standard, V, MO_4^-/M	+0,79	+0,60	+0,34
Electronegativitate	1,5	1,9	1,9
Duritate (Scara Mohs)	5,6	—	7,4
Densitate, g/cm³ la 20 °C	7,4	11,5	20,5
Temperatura de topire, °C	1249	2127	3150
Temperatura de fierbere, °C	2030	—	5500
Conductibilitatea termică (Ag = 1)	0,01	—	—
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	5,5	—	3,0
Susceptibilitate magnetică, $\chi \cdot 10^{-6}$ u.e.m. la 18 °C	⟵	Paramagnetice	⟶
	9,66	2,5	0,33
Culoarea	Cenușie	Cenușiu-argintie	Alb-argintie
Structura cristalină	α, β, δ-cubic γ-tetragonal	*h.c.*	*h.c.*
Răspîndire, %	0,09	—	$1 \cdot 10^{-7}$
	Mult răspîndit	Numai artificial	Rară

Tabela 15–12

Aliaje cu mangan

Denumirea	*Compoziția, %*	*Întrebuințări*
Bronz de mangan	5–6 Mn; 94–95 Cu	*p.t.* = 1060 °C
Feromangan	pînă la 90 Mn; rest Fe	Dezoxidant oțel
Magnewin	1,5 Mn; rest Mg	
Mangal	1,5 Mn; rest Al	
Megaperm	10 Mn; 45 Ni; 45 Fe	Magneți permanenți
Nomag	6 Mn; 2–4 C; 12 Ni; rest Fe	Nemagnetic
Oțel-Hadfield	12–15 Mn; 0,9–1,4 C; rest Fe	Rezistent la uzură
Rezistin	15 Mn; 85 Cu	
Ag-Mn-Sn	10 Mn; 82 Ag; 8 Sn	*p.t.* 400 °C

Aliajele de feromangan sau de mangan cu siliciu și aluminiu sînt solicitate în cantități uriașe de metalurgia fierului ca dezoxidanți și desulfuranți ai fontelor și oțelurilor.

În cantități de pînă la 2%, manganul ca adaos special de aliere conferă proprietăți deosebite fierului în oțelurile cu Cr, Si și alte aliaje complexe. Oțelurile cu 8—9% Mn devin slab magnetice, iar cele cu 11—14% Mn prezintă rezistență ridicată la uzura prin frecare. Adaosul de 1—5% Mn, ameliorează considerabil și proprietățile specifice ale aliajelor de metale neferoase, mărindu-le rezistența la coroziune, duritatea și altele.

Proprietatea de aliere cu alte metale se manifestă și la reniu fiind bine cunoscuți un număr mare de compuși intermetalici cum sînt: Fe_3Re_2, W_2Re_3, URe_2, U_2Re, etc.

Aliajele cu reniu sînt dure și antiacide, mai ales cele ce conțin și W, Mn, Cr, Ta. Împreună cu platina și rodiul, reniul formează aliaje utilizate la fabricarea termoelementelor pentru măsurarea temperaturilor înalte. Totodată, reniul este și un bun semiconductor electric.

15.6.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Activitatea chimică în grupa VII *B*, scade de la mangan, cel mai activ, la reniu, *chimia tehnețiului asemănîndu-se mai mult cu a reniului* decît cu a manganului.

La temperatura obișnuită Mn, Tc și Re în stare compactă sînt stabile în aer, reniul pînă la 1000°C, foarte active în stare pulverulentă. În timp, își pierd luciul metalic, mai ales Tc prin acoperire cu o peliculă superficială de oxizi. Re se volatilizează la temperatura obișnuită, iar în aer umed se transformă în acid perrenic $HReO_4$. Încălzit puternic în aer, Mn se aprinde și arde rezultînd un amestec de oxizi (MnO, MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4) pe cînd Tc și Re trec în heptaoxizii respectivi (Tc_2O_7 și Re_2O_7) reniul fiind mai rezistent față de oxigen decît Mo și W. Manganul pur, reacționează lent cu apa la rece, rapid la cald cu formare de $Mn(OH)_2$ și degajare de hidrogen. Re nu descompune apa la temperatura obișnuită.

Mn și Re se combină la cald cu B, Si, S, P și halogenii cu excepția iodului, rezultînd boruri de tipul MN, MB_2, M_3B, siliciuri de tipul MSi, MSi_2, M_3Si și fosfuri MP, MP_2. În reacția cu sulful, Mn trece într-un amestec de $MnS + MnS_2$ iar reniul în ReS_2. Acțiunea halogenilor este de asemenea diferită: pe cînd Mn formează dihalogenuri MnX_2 tehnețiul trece în tetrahalogenuri TcX_4, iar Re se transformă în hexahalogenură cu fluorul ReF_6, un amestec de $ReCl_5$, $ReCl_6$ și Re_3Cl_9 cu clorul și Re_3Br_9 cu bromul.

Manganul avînd potențialul redox −1,18 mai mare decît al zincului (−0,76) se dizolvă ușor în acizi minerali diluați sub formă de săruri de Mn(II) și degajare de hidrogen. Tehnețiul este atacat numai de HNO_3, apa regală și amestec de $H_2SO_4 + HNO_3$ concentrați, și spre deosebire de Re nu se dizolvă în H_2O_2. Reniul se dizolvă în acizi oxidanți: HNO_3 diluat, și concentrat, H_2SO_4 concentrat la cald, $HClO_4$ concentrat, apă de clor, apă de brom și H_2O_2 trecînd în $HReO_4$:

$$3Re + 7HNO_3 \rightarrow 3HReO_4 + 7NO + 2H_2O \qquad (15-14)$$

$$2Re + 7H_2O_2 \rightarrow 2HReO_4 + 6H_2O \qquad (15-15)$$

Pe cînd manganul nu reacționează cu soluțiile concentrate de hidroxizi alcalini, reniul reacționează lent în prezența aerului. Manganul se transformă în K_2MnO_4 prin topire cu KOH iar prin topire cu $KClO_3$ trece în $KMnO_4$.

În starea de oxidare zero, formează *metalcarbonili polinucleari* cum sînt: $Mn_2(CO)_{10}$, $Tc_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$, şi un număr de *metalcarbonili heteronucleari* (11.16.).

15.6.4. COMBINAŢII

15.6.4.1. STAREA DE OXIDARE (II)

Spre deosebire de Tc şi Re la care se cunosc un număr redus de combinaţii, caracterizate prin stabilitate mică, Mn(II) formează cele mai numeroase şi stabile combinaţii. Sărurile manganoase şi soluţiile ce conţin ionul de Mn^{2+} colorat în roz deschis, în medii acide sînt stabile faţă de oxigenul din aer, în medii neutre hidrolizează la $Mn(OH)_2$ de culoare brună, iar în medii bazice se oxidează la $Mn(OH)_3$, ulterior separînd $MnO_2 \cdot xH_2O$. O serie de proprietăţi ale sărurilor manganoase, cum sînt stabilitatea în mediu acid, uşoara oxidare în mediu alcalin, izomorfismul sulfatului manganos $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ cu cel de Fe(II), izomorfismul $MnCO_3$ cu $FeCO_3$, formarea de $K_4[Mn(CN)_6]$ analog cu $K_4[Fe(CN)_6]$ şi altele, aseamănă Mn(II) cu Fe(II). Pe de altă parte, bazicitatea slabă a $Mn(OH)_2$ de culoare albă cu reţea de tip CdI_2 se aseamănă cu a $Mg(OH)_2$. Dihalogenurile, cu excepţia fluorurii, azotatul, sulfatul, acetatul şi alte combinaţii de Mn(II) sînt uşor solubile în apă şi separă cristalohidraţi cum sînt $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$. Fluorura, sulfura, fosfatul şi carbonatul de Mn(II) sînt greu solubile în apă.

15.6.4.2. STAREA DE OXIDARE (III)

Combinaţiile manganului au caracter oxidant, stabilitate foarte mică, proprietatea de a disproporţiona, iar în contact cu apa hidrolizează:

$$2Mn^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons 2MnO(OH) + 6H^+ \qquad (15-16)$$

$$2MnO(OH) \rightarrow MnO_2 + Mn(OH)_2 \qquad (15-17)$$

Mn_2O_3 oxid bazic asemănător cu Fe_2O_3, prin calcinare cu oxizi metalici, trece în *hipomanganiţi de tip spinelic* $M^{II}[Mn_2O_4]$, unde: M^{II} = Zn, Co, Cd, Ni, Mn, ... sau de *tipul perowschitului* $M^{III}[MnO_3]$, unde: M^{III} = La, Pr, Nd, Dy, ... Dintre halogenuri se cunoaşte numai fluorura MnF_3 (roşie, monoclină) solubilă în apă fără descompunere şi clorura $MnCl_3$ (cristale brune) foarte instabilă în prezenţa urmelor de apă. Sulfatul de mangan $Mn_2(SO_4)_3$ foarte stabil în absenţa umidităţii, formează alauni de tipul $M^IMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, unde: M^I = Cs, Rb, K, Tl, NH_4. Compuşii de Mn(III) au tendinţă accentuată de a forma complecşi cum sînt $M^I_3[Mn(CN)_6]$, $M^I_3[Mn(C_2O_4)_3]$ şi alţii. Combinaţiile de Re(III) relativ puţine la număr, sînt mai stabile ca cele de Mn(III), intens colorate şi au tendinţă de complexare. Cele mai importante halogenuri de tipul Re_3X_9, unde: X = Cl, Br, I, aparţin combinaţiilor *cluster* de la care derivă acidosărurile de tipul $M^I[Re_3X_{10}]$, $M^I_2[Re_3X_{11}]$, $M^I_3[Re_3X_{12}]$, unde: M^I = Na, K, Cs.

15.6.4.3. STAREA DE OXIDARE (IV)

Dintre puținele combinații cunoscute la mangan, cea mai stabilă este MnO_2 cu caracter amfoter. Reacționînd cu bazele tari, MnO_2 se transformă în *manganiți* de tipul $M^I_2Mn_nO_{2n+1}$, unde: $n = 1, 2, 3, 5, 7$ și M^I = Na, K, NH_4, cum sînt $M^I_2Mn_2O_5$, $M^I_2Mn_3O_7$, $M^I_2Mn_5O_{11}$. Singura halogenură izolabilă este MnF_4, Clorura $MnCl_4$ există sub $-80°C$ în CS_2. În opoziție cu acestea, acidosărurile de tip $M^I_2[MnX_6]$, unde: X = F, Cl, CN sînt mai stabile. În general ionul Mn^{4+} este foarte instabil în apă hidrolizînd la $MnO_2 \cdot xH_2O$.

Dintre compușii de Tc(IV) menționăm TcO_2 ce distilă la 900–1100°C $TcCl_4$ disociabil în elemente la cald și $K_2[TcCl_6]$ hidrolizabil în prezența apei cu formare de $TcO_2 \cdot 2H_2O$.

Compușii de Re în starea de oxidare (IV) sînt mai stabili decît cei de Mn(IV) și tind să treacă în starea de oxidare (VII). ReO_2 are proprietăți amfotere și prin topire cu baze, rezultă *reniți* de tipul $M^I_2ReO_3$. Reniul formează un compus halogenat cu clorul de tip *cluster* Re_3Cl_{12} și *acidocomplecși de tipul* $M^I_2[ReX_6]$ cu toți halogenii, ce hidrolizează în contact cu apa.

15.6.4.4. STAREA DE OXIDARE (V)

Combinațiile de Mn și Re, de asemenea sînt restrînse la număr. În acestea, Mn se găsește numai sub formă de anioni: MnO_4^{3-} și $[MnF_6]^-$. *Hipomanganații* $M^I_3MnO_4$ se obțin prin topirea oxidantă, de exemplu:

$$2MnO_2 + 3K_2CO_3 + 1/2\ O_2 \rightarrow 2K_3MnO_4 + 3\ CO_2 \qquad (15-18)$$

și formează cristale colorate de la albastru la verde ce se descompun hidrolitic cu apa sau sub acțiunea acizilor:

$$2MnO_4^{3-} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_4^{2-} + MnO_2 + 4\ HO^- \qquad (15-19)$$

$$2MnO_4^{3-} + 4\ H^+ \rightleftharpoons MnO_4^{2-} + MnO_2 + 2H_2O \qquad (15-20)$$

Hexafluoromanganații (V) $M^I[MnF_6]$ hidrolizează ușor, chiar în apă rece. Cei mai importanți reprezentanți ai Re(V) sînt Re_2O_5, ReX_5 cu excepția iodurii și M^IReO_3 -*hiporenații* ce se obțin prin topirea ReO_2 cu M^IReO_4 și hidroxid alcalin. În aer hiporenații M^IReO_3 se oxidează la *perrenați* M^IReO_4 iar în apă se transformă în ReO_2 și M^IReO_4 conform reacției:

$$3M^IReO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2\ ReO_2 + M^IReO_4 + 2M^IOH \qquad (15-21)$$

15.6.4.5. STAREA DE OXIDARE (VI)

Cele mai importante combinații ale Mn și Re sînt trioxizii MnO_3 și ReO_3 anhidride acide, care se dizolvă în apă cu formare de *acid manganic* H_2MnO_4 și *acid renic* H_2ReO_4 ce există numai în soluții apoase. Sărurile lor, sînt *manganații* $M^I_2MnO_4$ și *renații* $M^I_2ReO_4$ cei din urmă stabili numai în soluție din cauza tendinței de disproporționare:

$$3M^I_2ReO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons 2M^IReO_4 + ReO_2 + 4M^IOH \qquad (15-22)$$

Hipomanganaţii, substanţe solide, verzi, stabile în mediu alcalin, prin hidroliză trec în permanganaţi şi MnO_2 asemănător cu renaţii. Reniul formează hexafluorură ReF_6 cristale galbene cu *p · t.* 18,7°C şi hexaclorură $ReCl_6$ cristale verzi brune cu *p.t* 22°C, ce se descompun hidrolitic în $HReO_4$ şi ReO_2. Dintre combinaţiile complexe, amintim $M_2^I[Re(CN)_8]$ cu număr de coordinare opt.

15.6.4.6. STAREA DE OXIDARE (VII)

Cele trei elemente, în combinaţii cu oxigenul ajung la heptaoxizi, dintre care Mn_2O_7 este stabil numai la -5°C, Tc_2O_7 distilă la 550°C iar Re_2O_7 sublimează la 220°C. Avînd caracter acid, reacţionează cu apa rezultînd acizi tari de tipul HMO_4. *Acidul permanganic* $HMnO_4$ *şi acidul perrenic* $HReO_4$ sînt stabili numai în soluţie apoasă, neputînd fi izolaţi în stare liberă, pe cînd *acidul pertehneţic* $HTcO_4$ se poate izola sub formă de cristale roşii higroscopice. Dintre sărurile acestor acizi, *permanganaţii* M^IMnO_4 prisme rombice purpurii izomorfi cu percloraţii, colorează în violet soluţiile apoase şi au caracter oxidant. *Pertehnetaţii* M^ITcO_4, substanţe cristaline puternic oxidante, au o stabilitate mai mică decît a permanganaţilor, dar ceva mai mare decît a *perrenaţilor* M^IReO_4, substanţe cristaline, incolore, stabile. Reniul este singurul element din grupă care formează o halogenură şi anume heptafluorura ReF_7 substanţă solidă, galben deschis cu *p.t.* ~ 48,3°C precum şi compuşii cu S şi Se corespunzători stării de oxidare VII: Re_2S_7 şi Re_2Se_7. Caracteristice pentru Re(VII) sînt *oxihalogenurile* de forma $ReOF_5$, ReO_2F_3, ReO_3Cl şi ReO_3Br cu proprietatea de a hidroliza în apă şi a trece în $HReO_4$ şi HX.

15.6.5. ACŢIUNE FIZIOLOGICĂ, ÎNTREBUINŢĂRI

Din punct de vedere fiziologic, manganul este un microelement valoros în nutriţia plantelor, iar reniul şi compuşii lui nu sînt toxici pentru om şi animale, ci numai pentru plante.

Manganul se întrebuinţează în siderurgie ca feromangan în procesele de aliere, dezoxidare şi desulfurare, precum şi sub formă de aliaje rezistente cum sînt cele Mn-Cu, Mn-Ni-Al, etc. Combinaţiile sale au o mare întrebuinţare în industria chimică, farmaceutică, pigmenţi, etc. Reniul se foloseşte în calitate de catalizator, la confecţionarea tuburilor electronice, iar ca aliaje cu metalele nobile la confecţionarea termocuplurilor, ori a contactelor electrice, întrerupătoare, etc.

15.7. METALELE DIN GRUPA VIII

15.7.1. GENERALITĂŢI

Cele nouă metale din grupa VIII a sistemului periodic, după proprietăţi se pot împărţi în două subgrupe:

— familia fierului şi
— familia platinei.

Fierul găsindu-se aproape de mijlocul primei perioade lungi de elemente, are o asemănare mai puternică în sens orizontal cu elementele vecine, decît în sens vertical, fiind justificată tendința de a studia chimia fierului împreună cu a celor doi vecini din dreapta, Co și Ni ca o grupă aparte. Același tip de relații unesc și elementele care alcătuiesc familia platinei constituită din două *triade:* Ru, Rh, Pd și Os, Ir, Pt. Totuși, elementele platinice au proprietăți mai asemănătoare între ele, două cîte două pe coloană, formînd *diade*. Toate metalele din grupa a VIII-a sînt dure și extraordinar de grele. Fe, Co, Ni au o activitate chimică moderată, dar celelalte șase elemente sînt practic inerte. Existența electronilor necuplați pe orbitalii *d*, explică formarea ionilor foarte variat colorați și a complecșilor aproape perfecți.

15.7.2. METALELE DIN SUBGRUPA FIERULUI

$_{26}$Fe [Ar] $3d^6$ $4s^2$ II, III

$_{27}$Co [Ar] $3d^7$ $4s^2$ II, III

$_{28}$Ni [Ar] $3d^8$ $4s^2$ II, III

15.7.2.1. GENERALITĂȚI

Configurația electronică a atomilor din triada fierului indică existența a doi electroni în orbitalii 4*s* și 6—8 electroni în orbitalii 3*d*, mai mult de jumătate ocupați cu electroni (fig. 15—12).

Numărul mare de electroni *d* necuplați explică feromagnetismul acestor elemente și proprietatea de a forma ioni colorați mai ales ioni complecși.

Starea de oxidare cea mai stabilă a Fe este (III) iar la Co și Ni(II).

Fierul, elementul fără de care nu poate exista nici o ramură a tehnicii, în ce privește răspîndirea în natură, ocupă locul al patrulea (4,70%), principalele minereuri cu conținut mare de fier, fiind: Fe_3O_4-magnetita; α-Fe_2O_3-hematita ; $Fe_2O_3 \cdot H_2O$-limonita ; $FeCO_3$-siderita ; FeS_2-pirita ;FeS_2-marcasita.

Cobaltul, deși relativ puțin răspîndit în scoarța terestră ($3{,}7 \cdot 10^{-3}$%), prezintă mare importanță pentru tehnică fiind un component prețios al aliajelor dure. În natură se găsește răspîndit sub formă de arsenuri : $CoAs_2$-smaltină, $CoAs_3$-skutterudit sau sulfuri : CoS_2-cobaltipirită, CoAsS-cobaltină și altele.

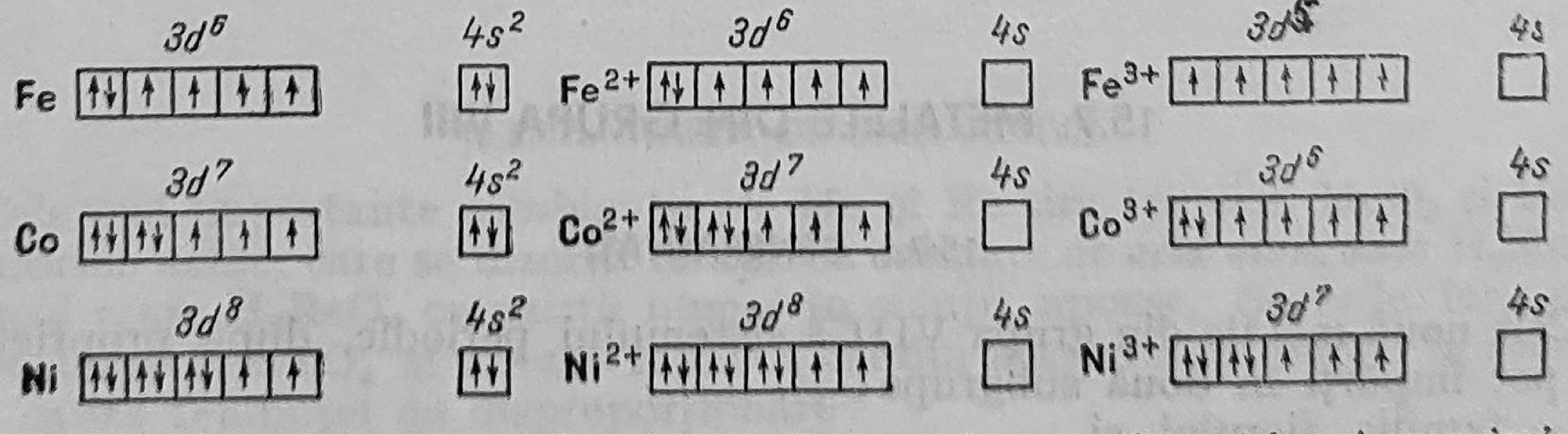


Fig. 15.12 Configurația electronică a învelișurilor exterioare a elementelor și unor ioni din familia fierului.

Nichelul, este răspîndit mai mult decît cuprul și cobaltul și anume $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ % sub formă de sulfuri polimetalice NiS-millerit, (Fe,Ni)S-pentlandit, sub formă de arsenuri NiAs-nichelina] sau de minereuri de silicați de magneziu $(Ni,Mg)_6[Si_4O_{10}](OH)_8$.

Fierul metalurgic se obține sub formă de fonte prin reducerea oxizilor cu cărbune în furnale înalte (4.2.1.1.) iar în stare pură din încălzirea oxizilor în atmosferă de hidrogen (4.2.1.4).

Cobaltul rezultă ca produs secundar la prelucrarea minereurilor complexe de Ni,Cu și As. În acest scop, după prăjirea oxidantă, oxizii rezultați se dizolvă în acid clorhidric, se îndepărtează metalele grele cu H_2S, apoi în prezență de NH_4OH și clor, precipită $Co_2O_3 \cdot nH_2O$, care se reduce aluminotermic la cobalt metalic (4.2.1.6).

Nichelul se extrage din concentratele oxidice rezultate prin prăjirea mineralelor sale în mediu reducător, sub formă de feronichel. Dacă topirea se face în prezență de sulf în cuptoare cu cuvă, rezultă o mată, un aliaj de sulfuri de nichel și fier cu 10—25% Ni, care prin convertizare (suflare de aer) se transformă în mată bogată în nichel (73—75%). Prin prăjire în două etape, mai întîi la 450—850 °C și apoi la 1100—1200 °C în cuptoare tubulare, nichelul trece în NiO și ulterior se reduce la nichel metalic efectuînd o topire în prezență de cărbune și var.

Cobaltul și nichelul pur, se prepară prin aluminotermie (4.2.1.6) prin descompunerea termică a metalcarbonililor (4.5.2.2.) sau prin reducerea unor compuși cum sînt halogenurile, oxizii și alții cu hidrogen la temperaturi ridicate (4.2.1.4).

15.7.2.2. PROPRIETĂȚI FIZICE

În stare compactă sînt metale cenușiu-argintii, fierul prezentînd patru modificații alotropice, dintre care formele α, β și δ cristalizează în rețele cubice centrate iar γ-Fe în rețele cu fețe centrate. Cobaltul și nichelul prezintă și ele cîte două modificații alotropice, formele α cristalizînd în rețele hexagonale compacte iar cele β în rețele cubice cu fețe centrate. Proprietățile mecanice și rezistența mecanică au valori superioare, aceste metale putînd fi laminate, trefilate, matrițate, în condiții foarte bune, devenind piroforice în stare pulverulentă. Impurificate cu bor, carbon, sulf sau fosfor își pierd plasticitatea. Duritatea este medie (4,5—5,5) iar densitatea (7,9—8,9) le situează în rîndul metalelor grele (tabela 15—13). Fiind metale greu fuzibile, se topesc între 1455—1535 °C și fierb între 2735—3100 °C. La temperaturi sub 800 °C Fe, Co și Ni au proprietăți feromagnetice în modificațiile α și paramagnetice în celelalte modificații, la temperaturi înalte. Valorile conductibilităților termice și electrice sînt aproximativ de 4—6 ori mai mici decît ale argintului, cea mai bună conductibilitate electrică avînd cobaltul, urmat de nichel.

Topit în amestec cu diverse elemente metalice (Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mn,Cr, Mo, W, Cu, ...) sau nemetalice (B,C,Si,N,P,O,S,...) fierul formează aliaje cu cele mai felurite proprietăți, cum sînt oțelurile cu tăiere rapidă, inoxidabile, etc. (tabela 15—14) sau aliaje magnetice, nemagnetice, antiacide și

Tabela 15—13

Principalele proprietăți fizice ale metalelor din triada fierului

	Fe	Co	Ni
Masa atomică	55,847	58,933	58,71
Volumul atomic, cm^3/atom. g. la 20°C	7,1	6,7	6,6
Raza atomică Å	1,26	1,25	1,25
Raza ionică, M^{2+}, Å	0,82	0,82	0,78
Potențial de ionizare, eV (1)	7,87	7,86	7,63
(2)	16,18	17,05	18,15
Potențial de electrod standard, V, M^{2+}/M	−0,44	−0,277	−0,25
M^{3+}/M^{2+}	+0,77	+0,57	—
Electronegativitate	1,8	1,9	1,9
Densitate, g/cm^3 la 20°C	7,9	8,7	8,9
Duritate (Scara Mohs)	4,5	5,5	5,0
Temperatura de topire, °C	1535	1480	1455
Temperatura de fierbere, °C	2735	3100	2840
Conductibilitatea termică, (Ag = 1)	0,20	0,17	0,19
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	9,6	16,6	15,3
Susceptibilitatea magnetică, $\chi \cdot 10^{-6}$ u.e.m. la 18°C	← Feromagnetice →		
Culoare	← Cenușiu-argintii →		
Structura cristalină	α = *c.c.* β = *c.f.c.*	α = *h.c.* β = *c.f.c.*	α = *h.c.* β = *c.f.c.*
Răspîndire, %	4,70	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

Tabela 15—14

Principalele tipuri de oțeluri

Denumirea	*Compoziția*	*Observații*
Oțel aliat de scule	0,4 — 0,5 C; 0,3—0,4 Mn 1,4—1,5 Si; 1,5—1,6 Cr 0,15—0,25 V; rest Fe	Călitul în apă și ulei
Oțel argintiu	0,9—1,2 C; 0,6—1 W; rest Fe	
Oțel Hadfield	0,9—1,4 C; 12—15 Mn; rest Fe	Rezistent la uzură
Oțel Krupp	0,12—0,2 C; 0,3—0,5 Si 1,2—1,6 Mn; 0,3—0,6 Cu rest Fe	Construcții
Oțel patinat	oțel turnat ~0,2 Cu	Inoxidabil
Oțel rapid	~0,8 C; max. 0,35 Si; max. 0,4 Mn ~19 W; ~4,0 Cr~1,5 V; ~0,5 Mo ~18,0 Co; rest Fe	Cuțite
Oțel rapid	~1 C; max. 0,35 Si; max. 0,4 Mn ~18 W; ~4,5 Cr; ~1,5 V; ~0,5 Mo ~5,0 Co; rest Fe	Cuțite, freze burghiuri
Oțel *V2A*	⩽0,1 C; 18 Cr; 8 Ni; rest Fe	Rezistent la coroziune
Oțel *VM*	0,1—0,5 C; 10—15 Cr; 1—3 Ni rest Fe	Rezistent la coroziune
Oțel *VT*	~0,9 C; ~0,9 Mn; rest Fe	Rezistent la uzură

Tabela 15—15

Aliaje de fier cu excepţia fontelor şi oţelurilor

Denumirea	*Compoziţia, %*	*Întrebuinţări*
Fernicrom	37 Fe; 30 Ni; 25 Co; 8 Cr	
Fernico	54 Fe; 17.18 Co; 28—29 Ni	
Ferocrom	pînă la 80 Cr; rest Fe	Adaos ptr. oţel
Feromangan	pînă la 90 Mn; rest Fe	Dezoxidant oţel
Feromolibden	pînă la 90 Mo; rest Fe	Adaos ptr. oţel
Ferosiliciu	pînă la 99 Si; rest Fe	Dezoxidant oţel
Ferotitan	pînă la 45 Ti; rest Fe	Adaos ptr. oţel
Ferovanadiu	pînă la 80 V; rest Fe	Adaos ptr. oţel
Ferowolfram	pînă la 80 W; rest Fe	Adaos ptr. oţel
Duracid	16 Si; rest Fe	
Invar	35—37 Ni; rest Fe	Aparate fizică.
Oerstit	20—25 Ni; 10—20 Al; rest Fe	Magneţi permanenţi.

rezistente la temperaturi înalte, etc. (tabela 15—15), în prezent neexistînd nici un element care să nu participe într-un fel sau altul la elaborarea aliajelor de fier. (La acestea, adăugăm şi fontele tratate în capitolul 4 şi tabela 4—1).

Cobaltul se remarcă prin aliajele dure: aliaje metaloceramice şi aliaje de turnare de tipul steliţilor, binecunoscuţi datorită proprietăţilor magnetice, refractare şi antiacide, chiar la temperaturi înalte (tabela 15—16).

Tabela 15—16

Aliaje cu cobalt şi nichel

Denumirea	*Compoziţia, %*	*Întrebuinţări*
Fernichrome	25 Co; 30 Ni; 37 Fe; 8 Cr	
Fernico	12—18 Co; 28—29 Ni; 54 Fe	
Kovar	19 Co; 27 Ni; 54 Fe	
Perminvar	25 Co; 45 Ni; 30 Fe	Magneţi permanenţi
Steelit	40—55 Co; 10—25 W; 15—35 Cr	Cuţite strung
Cekas	60 Ni; 27 Fe; 2 Mn; 11 Cr	Rezistenţe electrice
Chroman	50—88 Ni; 11—33 Cr; rest Fe	Rezistent la acizi
Chronin	83—84 Ni; rest Fe	Rezistenţe electrice
Argentan	13—36 Ni; 46—66 Cu; 19—31 Zn	
Constantan	40 Ni; 60 Cu	Rezistenţe electrice
Glowray	65 Ni; 15 Cr; 20 Fe	Rezistenţe electrice

Nichelul nu joacă numai rolul de element de aliere, dar adesea este chiar componentul de bază al aliajelor, cărora le ameliorează proprietăţile datorită tendinţei de a forma soluţii solide cu celelalte metale. Totodată el este un component valoros al aliajelor pentru rezistenţe electrice, piese rezistente la coroziune, pistoane pentru motoare, oţeluri antiacide, refractare, aliaje, magneţi permanenţi şi altele.

15.7.2.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

La temperatura obișnuită, Co și Ni sînt stabile în aer uscat sau umed, în apă sau acizi diluați. Spre deosebire de acestea, Fe se oxidează în aer umed, trecînd în oxihidroxid FeO(OH), cunoscut sub denumirea de rugină. Încălzite în aer (600–1000 °C) sau oxigen, se transformă în oxizi (Fe_3O_4, Co_2O_3, Co_3O_4, CoO,NiO) iar la cald descompun vaporii de apă cu degajare de hidrogen. Situate înaintea hidrogenului în seria tensiunilor, Fe și Co se dizolvă în acizi minerali, cu degajare de hidrogen la temperatura obișnuită, Ni mai bine la cald. În acid azotic concentrat, Fe, Co și Ni se pasivizează ușor, Fe chiar în H_2SO_4 și H_2CrO_4 concentrați. Pulberile de Co și Ni reacționează cu topiturile hidroxizilor alcalini la temperaturi în jur de 600 °C, fierul fiind atacat și de soluțiile concentrate ale acestora.

Metalele din familia fierului nu se combină direct cu azotul, dar în atmosferă de amoniac gazos, la temperaturi ridicate formează azoturi de tipul M_2N, M_3N, M_3N_2. La cald reacționează cu C, Si, P, S și halogenii, rezultînd carburi (M_3C), siliciuri (MSi, MSi_2, M_2Si), fosfuri (M_2P, MP_2) și sulfuri (MS). În reacție cu halogenii Co și Ni se transformă în dihalogenuri cu excepția Co care cu fluorul dă CoF_3 iar fierul trihalogenuri.

Spre deosebire de cobalt care nu formează metalcarbonili mononucleari, nichelul este singurul metal căruia îi corespunde un *tetracarbonil* $Ni(CO)_4$ iar fierul se numără printre puținele metale ce formează *pentacarbonili* $Fe(CO)_5$. În schimb, pentru cobalt ca de altfel și pentru fier, sînt caracteristici *metalcarbonilii polinucleari* de forma: $Fe_2(CO)_9$ $Fe_3(CO)_{12}$, $Co_2(CO)_8$, $Co_4(CO)_{12}$ și $Co_6(CO)_{16}$.

15.7.2.4. COMBINAȚII

15.7.2.4.1. Combinații în starea de oxidare (II)

Ionul feros are stabilitate redusă și se oxidează ușor, mai ales în mediu alcalin. De aceea, adăugînd o soluție de bază la o soluție feroasă, mai întîi se formează un precipitat verde-pal de hidroxid feros $Fe(OH)_2$, care se depune și ulterior virează la brun în aer, cu formare de hidroxid feric $Fe(OH)_3$:

$$Fe^{2+} + HO^- + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow Fe(OH)_3 \qquad (15-23)$$

În realitate acesta este un oxid hidratat $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$.

Contrar ionului feros, ionul cobaltos, este destul de stabil în aer, soluțiile sale fiind în general colorate în roz. Aceeași culoare o au și cristalele conținînd ioni hidratați $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Pentru oxidarea $Co(OH)_2$ la $Co_2O_3 \cdot nH_2O$ se utilizează H_2O_2 sau $K_3[Fe(CN)_6]$, în mediu de hidroxizi alcalini. Ionii nicheloși sînt mai stabili în aer decît cei precedenți. De aceea $Ni(OH)_2$, precipitat verde, rezultat din acțiunea bazelor asupra soluțiilor conținînd ioni de Ni^{2+}, nu poate fi oxidat decît cu oxidanți energici cum este apa de clor, în mediu alcalin:

$$2Ni(OH)_2 + 2NaOH + Cl_2 = Ni_2O_3 \cdot H_2O + 2NaCl + 2H_2O \qquad (15-24)$$

Spre deosebire de $Co(OH)_2$ amfoter ce se dizolvă în acizi cu formare de săruri și în hidroxizi alcalini sub formă de *tetrahidroxocobaltați* $M^I_2[Co(OH)_4]$, hidroxidul de nichel $Ni(OH)_2$ are caracter bazic și nu se dizolvă în hidroxizii alcalini. $Co(OH)_2$ și $Ni(OH)_2$ se dizolvă în NH_4OH în prezența sărurilor de amoniu cu formare de *hexaammine*: $[Co(NH_3)_6]X_2$ galbene și $[Ni(NH_3)_6]X_2$ albastre. Hexaammina de Co(II) fiind puțin stabilă în aer, se oxidează ușor trecînd în: $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ stabilă, de culoare roșie-vișinie.

Oxizii corespunzători stării de oxidare (II), FeO, CoO și NiO au structură de tip NaCl. Dintre ei, FeO se obține prin încălzirea blîndă a sărurilor feroase. Fiind instabil, el trece treptat în Fe_2O_3 și apoi în Fe_3O_4:

$$4FeO \underset{+O_2}{\overset{200-250\,°C}{\rightleftarrows}} 2Fe_2O_3 \underset{-O_2}{\overset{570\,°C}{\rightleftarrows}} Fe_3O_4+Fe \qquad (15-25)$$

CoO și NiO au stabilitate mare și rezultă prin disocierea termică a combinațiilor corespunzătoare.

Dihalogenurile de Fe, Co și Ni sînt diferit colorate și solubile în apă, cu excepția $FeCl_2$ și NiF_2, avînd tendința de a hidroliza:

$$M^{2+} + H_2O \rightleftharpoons M(OH)^+ + H^+ \qquad (15-26)$$

Ionii de Fe^{2+}, Co^{2+} și Ni^{2+} au o puternică tendință de a genera complecși octaedrici cu număr de coordinare 6, fapt pentru care în soluții apoase chiar, se găsesc sub formă de cationi hidratați și colorați: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ slab-verde, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ roz, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ verde. Ionii complecși de Ni(II) pot avea sau o structură plan-pătrată sau una octaedrică: $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Alți compuși adoptă structura tetraedrică, de exemplu $Ni(CO)_4$.

La Fe(II) cei mai importanți complecși sînt: $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ cristale galbene, $Na_3[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$ cristale roșii și $H_4[Fe(CN)_6]$ pulbere albă. Co și Ni formează complecși tipici din *clasa amminelor*, *acvocombinațiilor*, *acidocombinațiilor*, etc. (11.7).

Sulfații de Fe, CO și Ni, substanțe solubile în apă cristalizate cu 7 molecule de apă: $FeSO_4\cdot 7H_2O$ verde, $CoSO_4\cdot 7H_2O$ roșu-violet, $NiSO_4\cdot 7H_2O$ verde, izomorfi și monoclini, formează săruri duble împreună cu sulfații alcalini sau de amoniu, cum este $(NH_4)_2\cdot FeSO_4\cdot 6H_2O$-sarea Mohr.

Azotații: $Fe(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ verde, $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ roșu, $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ verde, de asemenea sînt substanțe cristaline, colorate, solubile în apă.

15.7.2.4.2. Combinații în starea de oxidare (III)

În soluție, starea de oxidare cea mai stabilă a fierului este (III) și ea corespunde structurii cu cinci electroni în orbitalii *d*, cîte unul pentru fiecare orbital.

Trihalogenurile de fier FeX_3 în stare de vapori dimerizează la Fe_2X_6, molecule conținînd legături covalente. În prezența apei hidrolizează cu reacție acidă:

$$FeX_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3HX \qquad (15-27)$$

În soluțiile apoase, în realitate se găsesc *cationi hidratați* $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, ionul de Fe^{3+} manifestînd tendința de a forma *hexaammine* $[Fe(NH_3)_6]X_3$ și *acidocomplecși de tipul* $M^I_3[FeX_6]$, cel mai important fiind $K_3[Fe(CN)_6]$.

Sulfatul și azotatul se găsesc mai ales sub formă de cristalohidrați $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ și $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, primul putînd să cristalizeze simultan cu sulfați alcalini rezultînd *alauni*: $M^IFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

La cobalt nu se cunosc decît un număr mic de săruri cobaltice și anume CoF_3 și $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ce se descompun în soluții apoase trecînd în ioni cobaltoși. Adesea ionul cobaltic poate fi stabilizat sub formă de ioni complecși. În cazul în care se combină cu adenzi conținînd azot, cum este amoniacul, ionul rezultat $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ este mult mai stabil decît ionul cobaltos corespunzător $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. Trioxizii dimetalici Fe_2O_3 și Co_2O_3 topiți cu hidroxizi alcalini sau alți oxizi metalici formează *feriți* $M^{II}[Fe_2O_4]$, respectiv *cobaltiți* $M^{II}[Co_2O_4]$, unde: $M^{II} = Mg$, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, cu structură spinelică.

Prin fierberea hidroxizilor hidratați cu soluții de baze alcaline concentrate la cald, ei se solubilizează obținîndu-se *hexahidroxoferați* $M_3^I[Fe(OH)_6]$, respectiv *hexahidroxocobaltați* $M_3^I[Co(OH)_6]$.

Ni_2O_3 este instabil și are caracter oxidant, în mediu apos sau la ușoară încălzire se transformă în $Ni_3O_4 \cdot 2H_2O$. Pe instabilitatea Ni(III) se bazează funcționarea acumulatorilor alcalini de tip Fe-Ni:

$$Ni_2O_3 \cdot H_2O + Fe + 2H_2O \underset{\text{Încărcare}}{\overset{\text{Descărcare}}{\rightleftarrows}} 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2 \qquad (15-28)$$

La încărcare se oxidează anodic $Ni(OH)_2$ la $Ni_2O_3 \cdot H_2O$, reacția mergînd în sens invers în procesul de descărcare.

15.7.2.5. ACȚIUNE FIZIOLOGICĂ, ÎNTREBUINȚĂRI

Din punct de vedere fiziologic, fierul are mare importanță pentru organismul uman și animal, fiind indispensabil vieții mai ales în calitate de constituient al hemoglobinei, de catalizator al proceselor respiratorii, etc.

Cobaltul, de asemenea este necesar creșterii organismului uman și animal, fiind toxic numai în cantități mari. Nichelul în general nu este toxic, atît pentru om cît și pentru animale și plante.

Fierul are întrebuințări greu de estimat în toate ramurile industriale sub formă de aliaje, oțeluri, fonte, etc, fiind unul din metalele de bază ale tehnicii moderne.

Cobaltul și nichelul se folosesc în aliaje anticorozive, cu rezistență electrică, la acoperiri de metale, catalizatori, fabricarea monedelor, etc., iar sărurile lor se utilizează ca pigmenți în industria ceramică, la fabricarea sticlelor, la vopsele, etc.

Obiectele cu conținut de nichel sînt foarte rezistente la coroziune, fapt pentru care el are aplicații și în depuneri, acoperiri electrolitice la protejarea unor metale (nichelare).

15.7.3. METALELE PLATINICE

Triada paladiului

$_{44}Ru$	[Kr] $4d^7\ 5s^1$	II, III, IV, V, VI, VII, VIII
$_{45}Rh$	[Kr] $4d^8\ 5s^1$	II, III, IV
$_{46}Pd$	[Kr] $4d^{10}\ 5s^0$	II, III, IV

Triada platinei

$_{76}$Os [Xe] $4f^{14}$ $5d^{6}$ $6s^{2}$ II, III, IV, V, VI, VIII
$_{77}$Ir [Xe] $4f^{14}$ $5d^{7}$ $6s^{2}$ II, III, IV, VI
$_{78}$Pt [Xe] $4f^{14}$ $5d^{9}$ $6s^{1}$ II, III, IV, VI

15.7.3.1. GENERALITĂȚI

Contrar triadei fierului al cărui nume este împrumutat de la primul dintre membrii săi, celelalte două triade corespunzătoare familiei platinei, poartă numele celor din urmă membrii Pd și Pt, datorită faptului că ele sînt cele mai importante din grupă.

Orbitalii *s* ai straturilor exterioare, cu excepția atomilor de Os și Ir nu sînt complet ocupați cu electroni, iar paladiul nu conține nici un electron pe nivelul 5*s*. De asemenea, prezintă interes și modul de ocupare al orbitalilor *d*, unde *Pd este singurul element din familie cu toți cei cinci orbitali d complet ocupați, respectiv cu cîte doi electroni cu spinii antiparaleli*, atomii celorlalte elemente conținînd cîte 1—4 electroni celibatari. (fig. 15—13).

Caracteristicile cele mai frapante, sînt valorile pozitive ale potențialelor redox, contrastînd cu valorile negative din triada fierului. Aceasta indică posibilități de oxidare foarte scăzute și ca urmare, vom găsi elementele platinice răspîndite în scoarța terestră mai ales în *stare nativă*. Totodată din cauza similitudinii proprietăților, constatăm tendința de a se alia împreună, formînd granule și pepite, denumite ,,mine de platină", adesea însoțite și de mici cantități de Fe, Cu, Au și Pb. Din minele de platină, se extrag prin procedee hidrometalurgice foarte laborioase, sub formă de combinații complexe. După unul din procedee, prezentat schematic în fig. 15—14, mina de platină se tratează cu apă regală, solubilizîndu-se majoritatea elementelor platinice sub formă de acidocomplecși. În reziduu rămîne un aliaj solid de Os-Ir, care se topește cu zinc metalic. Noul aliaj obținut Os-Ir-Zn are proprietatea ca prin tratare cu acid clorhidric să treacă în soluție zincul, depunînd Os și Ir sub formă pulverulentă, atacabilă de către apa regală. Ulterior, se distilă osmiul, ca OsO_4 iar iridiul se transformă cu NH_4Cl în $(NH_4)_2[IrCl_6]$. Din soluțiile acidocomplecșilor, după evaporare, reluare cu apă și tratare cu amestec de $Na_2CO_3+NaNO_2$ se separă carbonații bazici

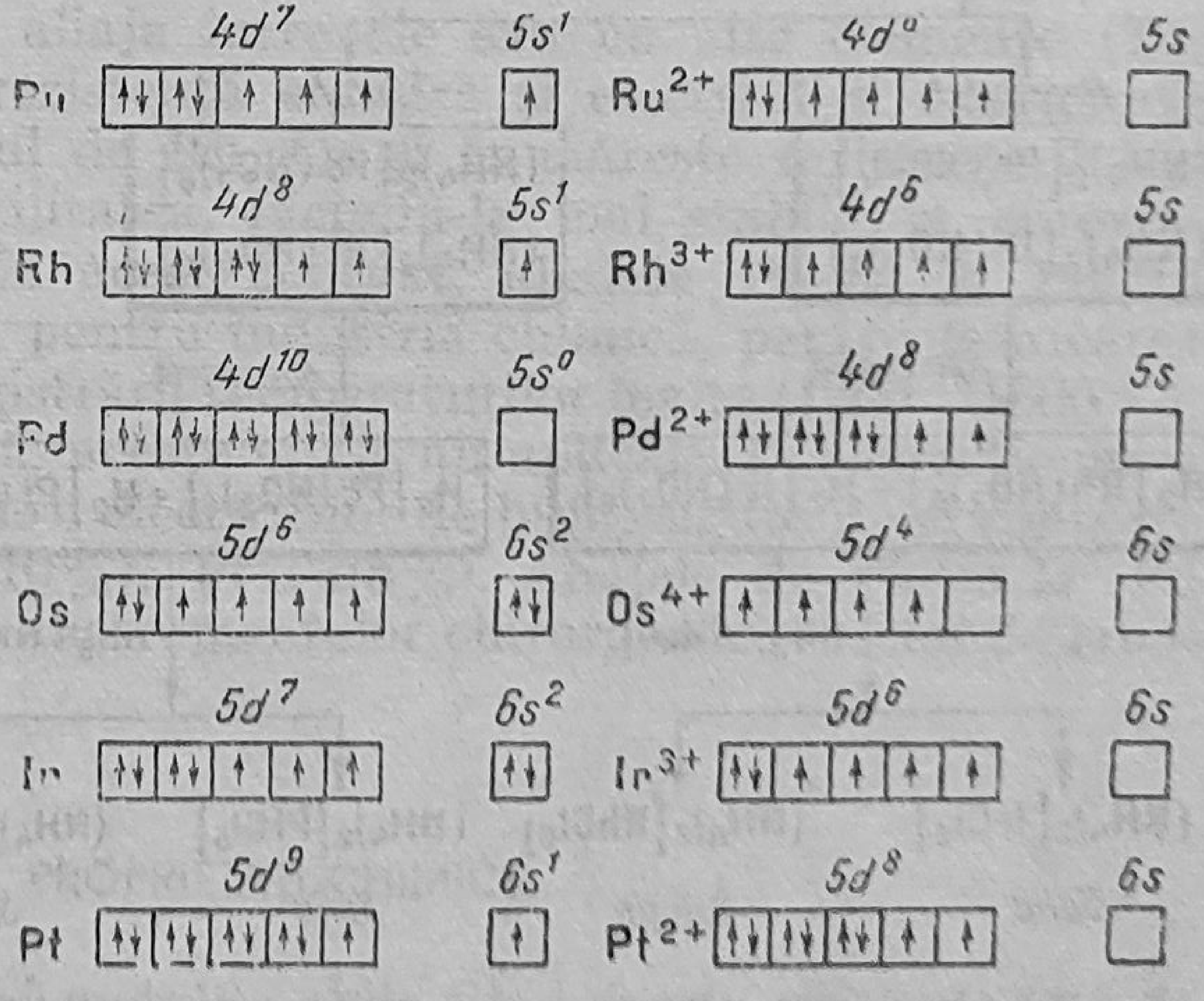


Fig. 12.13 Configurația electronică a învelișurilor exterioare a elementelor și a unor ioni din familia platinei.

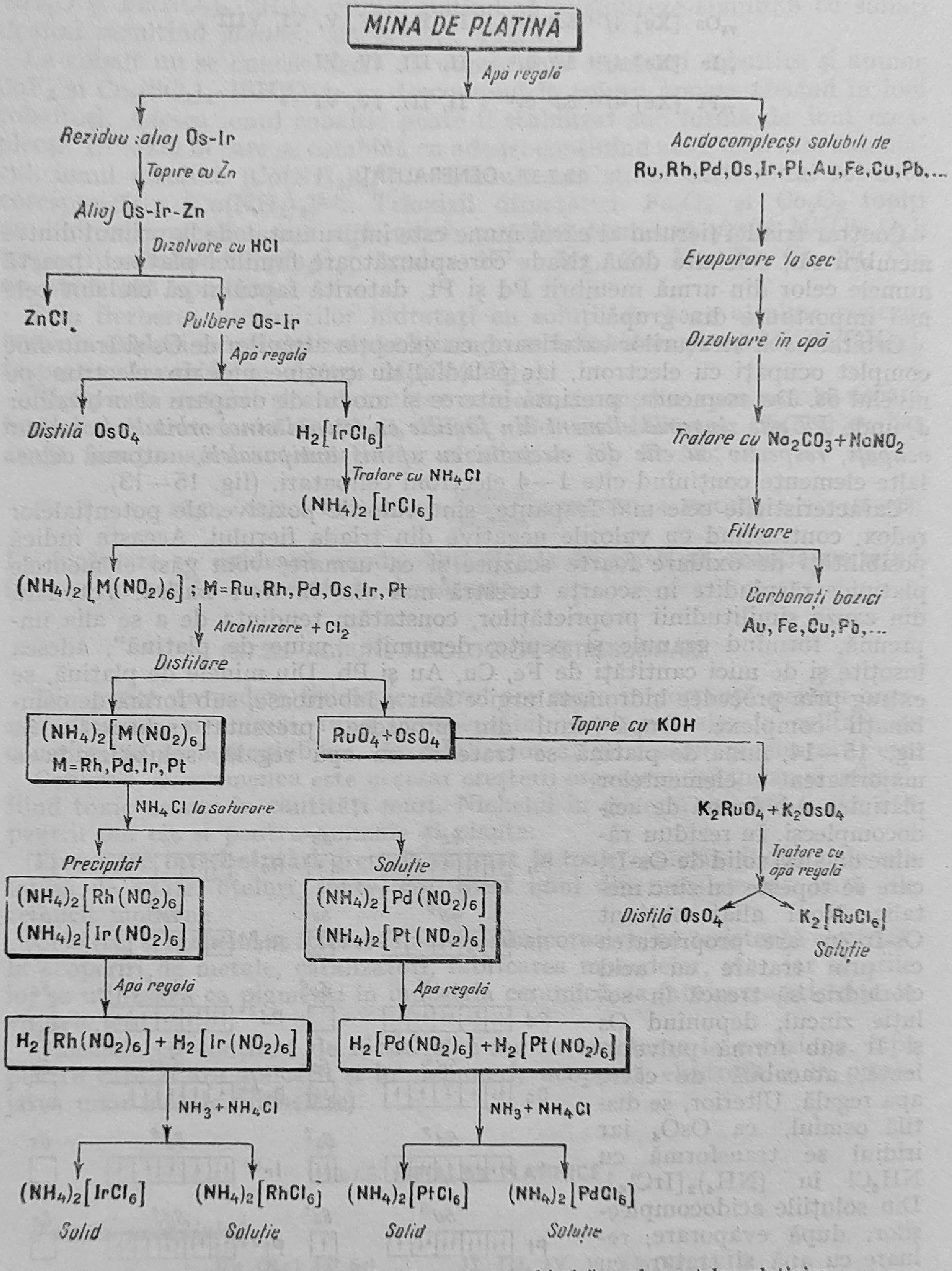

MINA DE PLATINĂ
Apă regală
Reziduu :aliaj Os-Ir
Acidocomplecși solubili de
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Fe, Cu, Pb, ...
Topire cu Zn
Aliaj Os-Ir-Zn
Dizolvare cu HCl
Evaporare la sec
ZnCl$_2$
Pulbere Os-Ir
Dizolvare în apă
Apă regală
Distilă OsO$_4$
H$_2$[IrCl$_6$]
Tratare cu Na$_2$CO$_3$+NaNO$_2$
Tratare cu NH$_4$Cl
(NH$_4$)$_2$[IrCl$_6$]
Filtrare
(NH$_4$)$_2$[M(NO$_2$)$_6$] ; M=Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt
Carbonați bazici
Au, Fe, Cu, Pb, ...
Alcalinizare + Cl$_2$
Distilare
(NH$_4$)$_2$[M(NO$_2$)$_6$]
M=Rh, Pd, Ir, Pt
RuO$_4$+OsO$_4$
Topire cu KOH
K$_2$RuO$_4$+K$_2$OsO$_4$
NH$_4$Cl la saturare
Tratare cu apă regală
Precipitat
Soluție
(NH$_4$)$_2$[Rh(NO$_2$)$_6$]
(NH$_4$)$_2$[Ir(NO$_2$)$_6$]
(NH$_4$)$_2$[Pd(NO$_2$)$_6$]
(NH$_4$)$_2$[Pt(NO$_2$)$_6$]
Distilă OsO$_4$
K$_2$[RuCl$_6$]
Soluție
Apă regală
Apă regală
H$_2$[Rh(NO$_2$)$_6$]+H$_2$[Ir(NO$_2$)$_6$]
H$_2$[Pd(NO$_2$)$_6$]+H$_2$[Pt(NO$_2$)$_6$]
NH$_3$+NH$_4$Cl
NH$_3$+NH$_4$Cl
(NH$_4$)$_2$[IrCl$_6$]
(NH$_4$)$_2$[RhCl$_6$]
(NH$_4$)$_2$[PtCl$_6$]
(NH$_4$)$_2$[PdCl$_6$]
Solid
Soluție
Solid
Soluție

Fig. 15.14 Schema proceselor de separare chimică a elementelor platinice.

ai Fe, Cu şi Pb, iar acidocomplecşii de tipul $(NH_4)_2[M(NO_2)_6]$ se alcalinizează şi se tratează cu clor pentru îndepărtarea RuO_4 şi OsO_4; prin saturare cu NH_4Cl se separă hexanitrocomplecşii de Rh şi Ir greu solubili, de cei de Pd şi Pt uşor solubili. În continuare, prin tratare succesivă cu apă regală şi apoi cu $NH_3 + NH_4Cl$ se separă Rh de Ir şi Pd de Pt sub formă de acidocomplecşi conform schemei prezentate. Amestecul de $RuO_4 + OsO_4$ se topeşte cu KOH, se reia cu apă regală şi se distilă OsO_4 în soluţie rămînînd $K_2[RuCl_6]$.

În stare metalică pură, metalele platinice se obţin din combinaţiile complexe prin calcinare sau pe cale umedă, prin reducere cu metale (metoda cementării) sau cu agenţi reducători (4.2.2.).

15.7.3.2. PROPRIETĂŢI FIZICE

În stare compactă, au culoare alb-cenuşie lucioasă, iar în pulberi fine, culoare neagră şi excelente proprietăţi catalitice. *Densităţile mari* cuprinse între 12—12,4 la metalele din triada paladiului, *ajung la valori între 21,4—22,6 în triada platinei, osmiul fiind cel mai dens element (22,6) după care urmează Ir şi Pt. Toate metalele platinice sînt dure, Os fiind cel mai dur dintre elementele metalice (7,4), după el urmînd Ir, Ru şi Pt* (tabela 15—17).

Ru şi Os metale casante, pot fi pulverizate uşor, iar Ir deşi dur, se poate prelucra destul de bine. Dintre ele Pt, Pd şi Rh au plasticitate mare, *platina ocupînd locul al IV-lea dintre metalele cele mai maleabile şi ductile,* putîndu-se trage în foi de 0,0025 mm şi fire de 0,015 mm. Punctele de topire ridicate (1552—3000 °C) precum şi cele de fierbere (3980—5500 °C) situează cele şase metale în rîndul elementelor *greu fuzibile, Os urmînd imediat după W, Re şi Ta.*

Conductibilităţile termice şi electrice au valori de 4—7 ori mai mici decît ale argintului.

Metalele platinice formează aliaje între ele sau cu alte elemente (Ta, Ag, Au) cu duritate sporită, rezistenţă chimică şi electrică şi elasticitate mărite (tabela 15—18). Adaosul de Rh, Os şi Ir măreşte rezistenţa Pd şi Pt la cald micşorîndu-le volatilitatea, făcîndu-le mai stabile la coroziunea chimică pînă la 900 °C. În acest context, aliajele Pt-Rh şi Pd-Rh constituie excelenţi catalizatori pentru industria chimică, pentru fabricarea termoelementelor necesare înregistrării temperaturilor înalte (1200—1600 °C). Avînd rezistenţă mecanică bună, aceste aliaje au aplicaţii la confecţionarea vîrfurilor de peniţe pentru stilouri, electrozilor de bujii, siguranţe şi contacte electrice: Pd-Rh(10%), Pt-Ir(10%), Pt-Ta(5%). Aliajele de Pt cu Ir, Pd şi Au se utilizează la fabricarea instrumentelor chirurgicale, vaselor de laborator, bijuterii şi etaloane.

15.7.3.3. PROPRIETĂŢI CHIMICE

Metalele platinice denumite şi metale nobile fiind *foarte rezistente faţă de agenţii chimici,* se găsesc aşezate după hidrogen în seria tensiunilor. Dintre ele, *Ru, Os şi Ir sînt cele mai rezistente nefiind atacate de nici un acid sau*

Tabela 15—17

Principalele proprietăţi ale metalelor din familia platinei

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Masa atomică	101,07	102,905	106,4	190,2	192,2	195,09
Volumul atomic, cm^3/atom.g la 20 °C	8,3	8,3	8,9	8,43	8,54	9,10
Raza atomică, Å	1,34	1,34	1,37	1,35	1,36	1,39
Raza ionică, $M^{4}+$, Å	0,65	0,68	0,65	0,67	0,66	0,65
Potenţial de ionizare, eV (1)	7,36	7,46	8,33	8,7	9,0	9,00
(2)	16,76	18,07	19,42	17,0	—	18,56
(3)	28,46	31,05	32,92	25	27	28,55
(4)	46,52	45,63	48,77	40	39	41,13
(5)	62,9	66,7	65,6	54	57	54,8
(6)	80,6	85,2	89,9	68	72	75,3
Potenţial de electrod standard, V, $M^{2}+/M$	+0,45	+0,6	+0,987	+0,85	+1,1	+1,20
Electronegativitate	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Densitate, g/cm^3 la 20 °C	12,2	12,4	12,0	22,6	22,5	21,4
Duritate (scara Mohs)	6,5	6,0	4,8	7,4	7,0	6,5
Temperatura de topire, °C	2500	1966	1552	3000	2454	1770
Temperatura de fierbere, °C	4900	4500	3980	5500	5300	4530
Conductibilitatea termică (Ag = 1)	—	0,21	0,16	—	0,14	0,16
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	12,3	20	8,6	9,9	15,4	8,5
Susceptibilitatea magnetică, $\chi \cdot 10^{-6}$ u.e.m. la 18 °C	0,50	1,11	10,9	0,05	0,14	1,10
Culoare	Alb-argintii					
Structura cristalină	*h*	*C.f.c.*	*C.f.c*	*h*	*C.f.c*	*C.f.c*
Răspîndire, %	$0{,}4 \cdot 10^{-6}$	$0{,}1 \cdot 10^{-6}$	$0{,}5 \cdot 10^{-6}$	$0{,}4 \cdot 10^{-6}$	$0{,}2 \cdot 10^{-6}$	$0{,}5 \cdot 10^{-6}$

Tabela 15–18

Aliaje cu metale platinice

Denumirea	*Compoziția, %*	*Întrebuințări*
Pt-Ir	80–95 Pt; 5–20 Ir	Termoelemente
Pt-Rh	90 Pt; 10 Rh	Termoelemente
Pd-Rh	10 Pd; 90 Rh	Termoelemente
Pd-Au	10–40 Pd; 60–90 Au	
Pd-Rh-Au	33 Rh; 73 Au; rest Pd	Contacte electrice
Pd-Au-Pt	61,5 Au; 10 Pt; rest Pd	Contacte electrice
Pd-Ag-Co	70 Ag; 5 Co; rest Pd	Contacte electrice
Pd-Au-Ag	45 Au; 45 Ag; rest Pd	Contacte electrice
Au-Pt-Pd	60 Au; 10 Pt; 30 Pd	Sîrme

Tabela 15–19

Halogenurile elementelor platinice

MX_2	—	—	RhF_2	—	PdF_2 Brună	PtF_2 Galben-verde
	$RuCl_2$ Brună	$OsCl_2$ Brună	$RhCl_2$ Brun-roșu	$IrCl_2$	$(PdCl_2)_n$ Roșie	$PtCl_2$ Verde-închis
	$RuBr_2$	$OsBr_2$	$RhBr_2$	$IrBr_2$	$PdBr_2$ Roșie-brună	$PtBr_2$ Brună
	—	OsI_2 verde	RhI_2	IrI_2	PdI_2	PtI_2 Neagră
MX_3	RuF_3 Brună	—	RhF_3 Roșie	—	PdF_3	—
	$RuCl_3$ Brună	$(OsCl_3)_n$ Brună	$RhCl_3$ Roșie	$IrCl_3$	—	$PtCl_3$
	$RuBr_3$ Neagră	—	$RhBr_3$ Brună	$IrBr_3$	—	$PtBr_3$
	RuI_3 Neagră	—	RhI_3 Neagră	IrI_3	—	PtI_3
MX_4	—	OsF_4 Brună	RhF_4 Roșie-brun	IrF_4	—	PtF_4 Galben-roșietic
	$RuCl_4$ Brună	$OsCl_4$ Roșie	—	$IrCl_4$	—	$PtCl_4$ Brun-roșie
	—	$OsBr_4$	—	—	—	$PtBr_4$ Brun-închis
	—	OsI_4	—	IrI_4	—	PtI_4 Brun-închis
MX_5	RuF_5 verde	OsF_5	—	—	—	
MX_6	RuF_6	OsF_6 Galbenă	—	IrF_6	—	PtF_6 Roșie
MX_8	—	OsF_8 Galbenă	—	—	—	

de apa regală. Celelalte trei elemente Rh, Pd și Pt se dizolvă în apă regală, iar paladiul este singurul din grupă care se dizolvă în HNO_3 sau H_2SO_4.

Posedînd electroni *d* necuplați manifestă mare tendință de a forma combinații complexe colorate, stabile și cu posibilități reduse de a genera cationi simpli. Afinitatea față de oxigen scade în perioadă iar cea față de sulf crește. Paladiul posedă proprietăți remarcabile de a absorbi mari cantități de hidrogen, volumul gazului putînd fi mult superior celui metalic.

La temperaturi ridicate se combină cu halogenii mai ales cu fluorul și clorul, în tabela 15—19 fiind trecute halogenurile corespunzătoare diferitelor stări de oxidare. Se constată că majoritatea metalelor platinice pot forma halogenuri în stările de oxidare (II)—(IV), Ru și Os fiind singurele elemente din familie la care se cunosc pentahalogenuri RuF_5 și OsF_5. În cazul Ru,Os, Ir și Pt s-au sintetizat hexafluoruri de tipul MF_6, *osmiul fiind singurul metal căruia îi corespunde o octahalagenură,* OsF_8.

Dacă la Pd și Pt nu se cunoaște nici un metalcarbonil, la *Ru și Os s-au preparat pentacarbonilii respectivi* $Ru(CO)_5$ și $Os(CO)_5$. În schimb, Rh, Ir, Ru și Os formează numeroși *metalcarbonili polinucleari* cum sînt: $Rh_2(CO)_8$, $Ir_2(CO)_8$, $Ru_2(CO)_9$, $Os_2(CO)_9$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$, $Rh_4(CO)_{12}$, $Ir_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{12}$, $Ir_6(CO)_{16}$.

15.7.3.4. COMBINAȚII

Rh și Pd formează compuși în stări de oxidare (II)—(IV) cele mai stabile fiind în stare de oxidare (III) pentru Rh și (II), (IV) pentru Pd. La iridiu și platină, stările de oxidare sînt cuprinse între (II)—(VI), cele mai stabile fiind (III), (VI) pentru Ir și (II) pentru Pt, paladiul și osmiul fiind singurele metale ce pot ajunge de la starea de oxidare (II) pînă la (VIII).

În starea de oxidare (II), Pd și Pt formează cele mai numeroase și stabile combinații, printre care se numără dihalogenurile PdX_2 și PtX_2, substanțe cristaline foarte variat colorate. Clorurile de Pd și Pt au structură romboedrică stratificată de tipul $CdCl_2$ iar PdF_2 este tetragonală de tipul rutilului. Majoritatea halogenurilor sînt greu solubile în apă, cu tendință de hidroliză, solubile în prezența acizilor corespunzători anionului, cu formare de acidocomplecși de tipul $H_2[MX_4]$.

Tratate cu săruri alcaline, rezultă *acidocomplecși* stabili de tipul $M_2^I[MX_4] \cdot nH_2O$, unde: $X = F, Cl, Br, I, CN, \ldots$, iar cu NH_4OH, *tetraammine* de tipul $[M(NH_3)_4]X_2$. Compușii coordinativi de Pd(II) și Pt(II) au structură plan-pătrată (dsp^2) cu configurație electronică d^8, fiind diamagnetice.

Soluțiile halogenurilor și combinațiilor complexe, se reduc cu ușurință la rece cu diferiți agenți chimici separînd metalul respectiv. Oxizii de tipul MO sînt greu solubili în acizi concentrați, iar prin încălzire se descompun în elemente. Celelalte elemente platinice formează un număr mic de compuși, cu stabilitate redusă, mai importanți fiind: $K_4[Ru(CN)_6] \cdot 3H_2O$ și $K_4[Os(CN)_6] \cdot 3H_2O$.

Starea de oxidare (III), este caracteristică Rh și mai ales Ir la care s-au preparat cele mai numeroase și stabile combinații cum sînt Rh_2O_3, Ir_2O_3, trihalogenurile RhX_3, IrX_3, colorate închis, precum și complecși din *clasele amminelor* $[M(NH_3)_6]X_3$ și *acidosărurile de tipul* $M_3^I[MX_6]$.

Ru, Os, Pd și Pt în general au un număr mic de combinații simple și complexe în starea de oxidare (III), toate cu stabilitate redusă. Se cunosc trihalogenurile corespunzătoare colorate închis.

În starea de oxidare (IV), elementele platinice au o tendință așa de mare de a forma combinații complexe stabile, încît *la paladiu nici nu se cunosc halogenuri simple*. Ru și Rh la care în general se cunosc puține combinații în starea de oxidare (IV), prezintă fluorurile și clorurile respective, substanțe cristaline colorate în roșu-brun, solubile în apă. Os, Ir și Pt formează toate halogenurile de tipul MX_4, substanțe pulverulente sau cristaline, colorate de la roșu-brun la brun închis, IrF_4 fiind un lichid uleios galben. În apă hidrolizează, iar prin încălzire se descompun la dihalogenuri cu degajare de halogen, sau se descompun în elemente. Prin tratare cu hidracizi sau halogenuri alcaline se obțin acidocomplecși de tipul $H_2[MX_6]$ și $M^I_2[MX_6]$ cu structură octaedrică, cei mai importanți fiind : acidul hexacloroplatinic (IV) : $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ cristale brun-roșietice și hexacloroplatinatul (IV) dipotasic : $K_2[PtCl_6]$ cristale galben-portocalii.

Stării de oxidare (IV) îi corespund dioxizi MO_2, dintre care cei de Pd și Pt sînt hidratați : $PdO_2 \cdot 2H_2O$ și $PtO_2 \cdot 3H_2O$.

RuO_2, OsO_2 și IrO_2 cristalizează în rețele tetragonale de tipul rutilului.

Starea de oxidare (V), deși nu este caracteristică elementelor platinice, se evidențiază în cazul Ru și Os, prin existența pentafluorurilor RuF_5 și OsF_5, nestabile în contact cu apa, capabile să genereze fluorocomplecși în prezența sărurilor alcaline : $Na[RuF_6]$ și $Cs[OsF_6]$.

Starea de oxidare (VI) absentă în cazul Rh și Pd, se înscrie cu două serii importante de compuși în cazul celorlalte elemente platinice și anume :

— hexafluorurile RuF_6, OsF_6, IrF_6, și PtF_6, cristale colorate de la galben la roșu, hidrolizabile în contact cu apa ;

— compușii oxigenați : *rutenații* $M^I_2RuO_4$ cristale tetraedrice verzi-închise și *osmiații* $M^I_2OsO_4$, cristale octaedrice violete, care rezultă prin topirea alcalinoxidantă $(KOH + KNO_3)$ a dioxizilor :

$$MO_2 + 2KOH + KNO_3 = K_2MO_4 + KNO_2 + H_2O \tag{15–29}$$

Starea de oxidare (VII) este întîlnită numai la ruteniu, căruia îi corespund *perrutenați* M^IRuO_4 cristale tetragonale negre, asemănătoare cu permanganații și perrenații, sinteza lor constînd din oxidarea rutenaților K_2RuO_4 cu clor gazos.

Starea de oxidare (VIII). Ruteniul și osmiul sînt singurele elemente metalice cu posibilități de a forma compuși în stare de oxidare (VIII) și anume tetraoxizii RuO_4 și OsO_4, substanțe galbele cu miros caracteristic și puncte de topire scăzute (25,5 °C și 41 °C). La osmiu se mai cunosc și octafluorura OsF_8 și tetrasulfura OsS_4.

15.7.3.5. ÎNTREBUINȚARI

Platina are cele mai largi aplicații, de la confecționarea ustensilelor de laborator, rezistențe electrotehnice, bobinaje, recipienți suportînd temperaturi înalte ce nu reacționează cu majoritatea produșilor chimici, pînă la bijuterii. Totodată Pt și Pd se folosesc în calitate de catalizatori sau la confecționarea termocuplurilor Pt-PtRh și Ir-IrRh.

Rodiul se utilizează cu bune rezultate la construirea oglinzilor speciale ce reflectă puternic lumina.

15.8. METALELE DIN GRUPA I B

$_{29}$Cu [Ar] $3d^{10}\ 4s^{1}$ I, II
$_{47}$Ag [Kr] $4d^{10}\ 5s^{1}$ I
$_{79}$Au [Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}6s^{1}$ I, III

15.8.1. GENERALITĂŢI

Orbitalii $(n-1)d$ ai învelişurilor exterioare la atomii de Cu, Ag şi Au, sînt ocupaţi complet cu cîte doi electroni cuplaţi pe fiecare orbital *d*, iar pe nivelele *ns* cele mai exterioare se găsesc cîte un electron. Conform acestei configuraţii valenţiale, ar fi de aşteptat să rezulte combinaţii numai în starea de oxidare (I) întocmai ca la metalele alcaline. În realitate, în formarea combinaţiilor pot participa şi electroni din orbitalii $(n-1)d$ întocmai ca la celelalte elemente tranziţionale, atomii eliminînd doi sau mai mulţi electroni. Astfel, în cazul ionilor de Cu^{2+} orbitalii *d* conţin patru perechi de electroni cuplaţi şi un electron celibatar, iar în cazul Au^{3+}, trei perechi de electroni cuplaţi şi doi electroni necuplaţi (fig. 15—15).

La cupru, starea de oxidare cea mai stabilă este (II), la argint (I) iar la aur (III), ele fiind *singurele metale ce pot forma combinaţii în stări de oxidare mai mari decît numărul grupei din care fac parte.*

Cuprul se găseşte rar în stare nativă, fiind răspîndit în natură 0,007% sub formă de minerale dintre care cele mai importante sînt: Cu_2O-cuprita, $CuFeS_2$-calcopirita, Cu_2S-calcosina, CuS-covelina, $Cu_2CO_3(OH)_2$-malachitul, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$-azuritul, etc.

Argintul şi aurul în natură se găsesc relativ puţin răspîndite (10^{-5} şi 10^{-7}%) mai ales în stare nativă, aproape constant împreună, formînd zăcăminte de aur nativ şi telururi, sau însoţind minereurile de sulfuri şi polisulfuri neferoase (Cu, Zn, Pb, Sb, ...). Dintre mineralele de Ag şi Au menţionăm: Ag_2S-argentita, $(Ag, Au)_2Te$-petzita, Ag_2Te-hessita şi $AuAgTe_4$-silvanita.

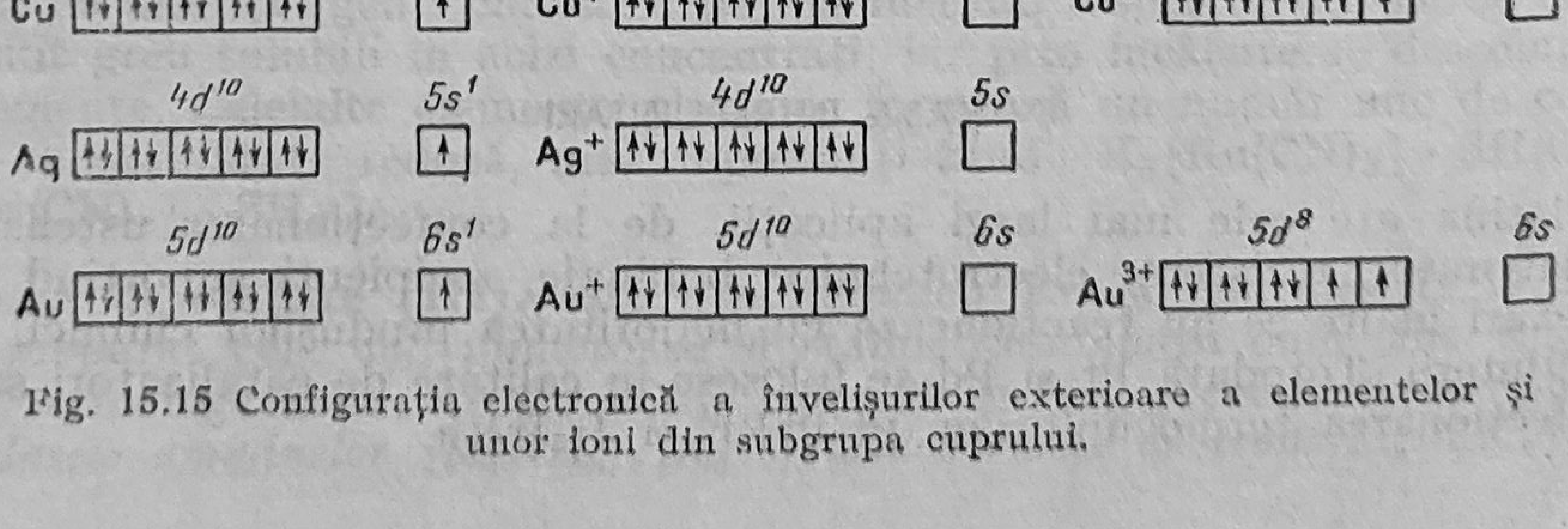


Fig. 15.15 Configuraţia electronică a învelişurilor exterioare a elementelor şi unor ioni din subgrupa cuprului.

Peste 80% din producția mondială de cupru se obține din prelucrarea concentratelor de sulfuri metalice prin procedee pirometalurgice de formare a matei (4.2.1.1.) sau prin cementarea soluțiilor rezultate la oxidarea sulfatizantă a sulfurilor metalice (4.2.2.1.) după care se rafinează electrolitic prin procedeul cu anod solubil (4.5.2.1.).

Cea mai mare cantitate de argint și o parte din aur rezultă ca subproduse la prelucrarea minereurilor de sulfuri complexe ale metalelor neferoase grele, extrăgîndu-se în principal la rafinarea pirometalurgică a plumbului topit prin procedeul Parkes (4.5.1.4), prin patinsonare (4.5.1.4) sau prin cupelație (4.5.1.1.) precum și la rafinarea electrolitică a metalelor neferoase grele.

Aurul nativ din roci și nisipuri se obține prin spălare sau amalgamare (3.6.3.1.) iar din rocile în care se află foarte fin dispersat se extrage prin cianurare (3.6.3.2.). După topire, aurul brut se rafinează electrolitic.

15.8.2. PROPRIETĂȚI FIZICE

Metalele din subgrupa cuprului, sînt colorate caracteristic, cuprul fiind roșu-cărămiziu, argintul alb-argintiu iar aurul galben-auriu, cu structură cristalină cubică cu fețe centrate (tabela 15—20). Duritatea este mică (2,5—2,7), iar din punct de vedere al proprietăților mecanice sînt *foarte maleabile, ductile și tenace*, putînd fi laminate, trefilate și matrițate ușor. De fapt *aurul este cel mai plastic și maleabil dintre metale*, putînd fi tras în foi de 14 μ și fire de 2 000 m lungime, dintr-un gram. *Argintul și cuprul*

Tabela 15—20

Principalele proprietăți fizice ale metalelor din grupa I B

	Cu	Ag	Au
Masa atomică	63,54	107,868	196,965
Volumul atomic, cm³/atom.g.la 20 °C	7,1	10,3	10,2
Raza atomică, Å	1,27	1,44	1,44
Raza ionică M+, Å	1,00	1,13	1,37
Potențial de ionizare, eV (1)	7,72	7,57	9,22
(2)	20,29	21,48	20,5
(3)	36,83	34,82	30,46
Potențial de electrod standard, V, Cu^{2+}/Cu, Ag^+/Ag, Au^{3+}/Au	+0,337	+0,79	+1,68
Electronegativitate	1,9	1,9	2,4
Densitate (g/cm³ la 18 °C)	8,96	10,5	19,3
Duritate (Scara Mohs)	2,5	2,7	2,5
Temperatura de topire, °C	1083	960,8	1063
Temperatura de fierbere, °C	2595	2210	2970
Conductibilitatea termică (Ag = 1)	0,94	1,0	0,75
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	55,6	63,9	38,5
Susceptibilitate magnetică	←	Diamagnetice	→
$\chi \cdot 10^{-6}$ u.e.m. la 18 °C	−0,086	−0,20	−0,15
Culoare	Roșie-arămie	Albă-argintie	Galbenă-aurie
Structura cristalină	*c.f.c.*	*c.f.c.*	*c.f.c.*
Răspîndire, %	$7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{7-}$

ocupă locurile următoare după aur. Densitatea cuprinsă între 8,96—19,3 le situează în rîndul metalelor grele, aurul fiind al cincilea după Os, Ir, Pt şi Re. Punctele de topire ridicate au valori între 960,8°—1083°C iar cele de fierbere ajung de la 2210 la 2970°C.

Conductibilităţile termice şi electrice mari, de asemenea, le încadrează între cei mai buni conductori, în ordinea Ag, Cu, Au.

Se combină uşor între ele şi cu alte metale formînd aliaje. Dintre aliajele de cupru, cele mai importante sînt cele cu zincul *(alamele)* cu Sn, Al, Si, Pb şi Be *(bronzurile)* precum şi cele cu Ni, Mn şi alte elemente (tabela 15—21). De asemenea se cunosc numeroase aliaje conţinînd cuprul ca adaos de aliere cum sînt : duraluminiul, oţelurile speciale, aliajele tipografice, etc.

Tabela 15—21

Aliaje de cupru

Denumirea	*Compoziţia, %*	*Întrebuinţări, observaţii*
Alamă	55—90 Cu ; rest Zn	Piese turnate
Alamă forjabilă	60 Cu ; rest Zn	
Alame piese lustruite	70 Cu ; 30 Zn	Galbenă-aurie
Alamă tare	58 Cu ; 40 Zn ; 2 Pb	Armături, garnituri
Aliaj magnetic	61 Cu ; 26 Mn ; 13 Al	Magneţi permanenţi
Argentan	44—66 Cu ; 19—31 Zn ; 13—36 Ni	Rezistent la coroziune
Aur fals	77—85 Cu ; 15—23 Zn	Bijuterii
Bronz	35—98 Cu ; 2—65 Sn ;	Turnătorie
Bronz cu aluminiu	80—98 Cu ; 2—20 Al	Rezistent la apa mării
Bronz pentru artilerie	88 Cu ; 11 Sn ; 1 Zn	Ţevi tun, lagăre
Bronz cu beriliu	90—98 Cu ; 2—10 Be	Rezistenţe
Bronz pentru clopote	75—78 Cu ; 22—25 Sn	Turnătorie
Bronz pentru lagăre	80—90 Cu ; 8—10 Sn ; 0,02 P	Lagăre
Bronz cu mangan	94—95 Cu ; 5—6 Mn	Turnătorie
Bronz pentru maşini	80—90 Cu ; 2—20 Sn ; 16 Zn ; 4 Pb	
Bronz cu nichel	82,2 Cu ; 15 Ni ; 2,8 Al	
Bronz cu plumb	6—30 Pb ; rest Cu	Lagăre
Bronz galben	90,5 Cu ; 6,5 Sn ; 3 Zn	
Constantan	60 Cu ; 40 Ni	Rezistenţe
Nichelină	55—68 Cu ; 19—33 Cu ; 18 Zn	Rezistenţe

Argintul dă naştere la aliaje de lipit, aliaje de rezistenţă (Ag-Mn-Sn), aliaje de plumb pentru acumulatori (0,1—0,15% Ag), aliaje dentare, aliaje magnetice (Ag-Mn-Al), bronzuri de cuzineţi cu 4,5—5% Ag, etc. (tabela 15—22).

Aliat cu platina şi argintul, aurul formează aliaje utilizate la fabricarea contactelor electrice, bijuteriilor, aliajelor dentare şi altele.

15.8.3. PROPRIETĂŢI CHIMICE

Potenţialele redox pozitive, sînt o măsură a reactivităţii chimice reduse, ce scade de la cupru la aur. Spre deosebire de argint şi aur ce rezistă la oxidare la temperaturi ridicate, fără a-şi pierde luciul, cuprul la cald se

Tabela 15–22

Aliaje de argint și aur

Denumirea	*Compoziția, %*
Aliaj de lipit	3 Ag; 63 Sn; rest Pb 75–80 Ag; 5–18 Cd; 7–10 Sn
Aliaj dentar	65 Ag; 25 Sn; 6 Cu; 2 Zn; 67–68,5 Ag; 26,5 Sn; 4–5 Cu; 1–1,5 Zn
Au-Cu-Ag-Pt	75 Au; 4,15 Pt; 8,35 Ag; 12,5 Cu; 60 Au; 20 Pt; 5 Ag; 15 Cu;
Au-Ag-Cu-Cd-Zn	75 Au; 5 Ag; 12,2 Cu; 5 Cd; 0,8 Zn 58,3 Au; 19 Ag; 18,5 Cu; 2,5 Cd; 1,7 Zn
Ag-Mn-Sn	82 Ag; 10 Mn; 8 Sn; 78 Ag; 13 Mn; 9 Sn
Aur 10 carate	42 Au; 38–46 Cu; 12–20 Ag
Aur 12 carate	50 Au; 35 Cu; 15 Ag
Aur 14 carate	58 Au; 14–28 Cu; 4–28 Ag
Aur 18 carate	75 Au; 10–20 Ag; 5–15 Cu
Aur 20 carate	84 Au; 8,3–11 Ag; 6–8,3 Cu
Aur 22 carate	91,66 Au; 4,16 Ag; 4,16 Cu
Aur alb	58–83 Au; 6–14 Ni; 2–21 Cu; 3–10 Zn; 0–2 Mn; 0–2,4 Cd
Rotanium	60–90 Au; 10–20 Pd

transformă în CuO negru, iar peste 900 °C în Cu_2O roșu. În aer umed bogat în CO_2 produsul de alterare este un carbonat bazic de culoare verde.

La cald, reacționează cu halogenii, formînd halogenuri corespunzătoare stărilor de oxidare cele mai stabile: CuX_2 (cu excepția iodurii), AuX, AuF_3 și Au_2X_6 (X = Cl, Br, I).

Nu se combină direct cu hidrogenul, carbonul și azotul, dar reacționează cu S, Se și Te, argintul remarcîndu-se prin afinitatea mare pentru sulf (reacția heparului).

Niciunul din elementele subgrupei nu se dizolvă în acizi diluați: cuprul și argintul se dizolvă în acizi oxidanți concentrați (HNO_3, H_2SO_4), iar aurul numai în apă regală sau în apă de clor, trecînd în $H[AuCl_4]$. În anumite condiții cuprul și argintul se pot dizolva puțin chiar în acid clorhidric concentrat cu degajare de hidrogen, în urma formării ionilor complecși $[CuCl_2]^-$ și $[AgCl_2]^-$.

Un mare interes practic îl prezintă reacția de dizolvare a celor trei metale în soluții de cianuri alcaline, de exemplu:

$$2Au + 4\ NaCN + H_2O + 1/2O_2 = 2Na[Au(CN)_2] + 2NaOH \qquad (15-30)$$

În comparație cu metalele alcaline, cuprul, argintul și aurul sînt așezate în extremitatea opusă a seriei tensiunilor, putînd forma ioni colorați în stări de oxidare diferite, cu mari posibilități, de altfel comune elementelor tranziționale de a genera cu ușurință combinații complexe cu număr de coordinare *2*, în care liganzii tind să se aranjeze liniar. În compușii simpli și în starea de oxidare (I), legăturile chimice sînt mai ales de natură covalentă.

Oxizii, substanțe colorate, greu solubile în apă, din punct de vedere chimic au caracter slab bazic și se reduc ușor la metal. Halogenurile și sulfurile, spre deosebire de cele alcaline sînt colorate și greu solubile în apă.

15.8.4. COMBINAȚII

15.8.4.1. COMBINAȚII ÎN STAREA DE OXIDARE (I)

Majoritatea combinațiilor de Cu(I) și Ag(I) sînt albe cu cîteva excepții, iar cele de Au(I) galbene. Spre deosebire de compușii de Cu(I), stabili la temperaturi ridicate, cei de Ag se descompun la temperatura obișnuită sub acțiunea luminii. Compușii de Au(I) au stabilitate termică redusă. De altfel combinațiile de Au(I) se obțin greu în stare pură, de obicei constînd din amestecuri de Au(III) și aur metalic. Cele mai multe combinații de Cu, Ag și Au în starea de oxidare (I), au solubilitate mică în apă, cu excepția AgF, $AgNO_3$, $AgClO_3$, $AgClO_4$, solubile și toxice. Tratate cu amoniac, săruri de amoniu, hidracizi sau cianuri alcaline, formează *complecși* cu numere de coordinare 2,3, sau 4 de tipul: $[M(NH_3)_2]X$, $M^I[CuX_2]$, $M^I[AgX_2]$, $M^I[AuX_2]$, unde $X = Cl$, Br, CN, SCN. La aur tendința de complexare este așa de mare încît se cunosc puține combinații simple.

Compușii de Cu(I) au caracter pronunțat reducător, oxidîndu-se ușor în aer umed. În soluții apoase ionii de Cu^+ și Au^+ disproporționează conform echilibrelor:

$$2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu \qquad (15-31)$$

$$3Au^+ \rightleftharpoons Au^{3+} + 2Au \qquad (15-32)$$

Halogenurile cu excepția AgF au solubilitate mică în apă. Menționăm că la Au(I) nu se cunoaște fluorura respectivă.

15.8.4.2. COMBINAȚII ÎN STAREA DE OXIDARE (II)

Combinațiile în stare de oxidare (II) sînt specifice cuprului ele fiind colorate în alb (anhidre), devenind albastre prin hidratare, responsabil de această proprietate fiind *ionul* $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. La fel evoluează culoarea și în soluțiile amoniacale, datorită prezenței *ionului complex* $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ albastru. De altfel, ionul de Cu^{2+} coordinează cu ușurință în afară de molecule de apă, și amoniac, și alte molecule sau ioni cum sînt: piridina, ionii de halogeni, CN^-, trecînd în ioni complecși cu structură plan-pătrată.

Din cauza tendinței de a pierde electronii aparținînd orbitalilor *d*, compușii de Cu(II) manifestă capacitatea de a realiza legături covalente, cum sînt cele din moleculele de $CuCl_2$, $CuBr_2$, cu structură în lanț. Iodura de Cu(II) nu se cunoaște.

Sărurile de Cu(II) sînt ușor solubile cu excepția CuS, $Cu_2[Fe(CN)_6]$, $CuC_2O_4 \cdot H_2O$ și unele săruri bazice, au gust metalic, neplăcut și toxic. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ cristale tricline, albastre, hidrolizează cu reacție acidă:

$$CuSO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + H_2SO_4 \qquad (15-33)$$

Cristalizînd împreună cu sulfații alcalini sau de amoniu, se separă săruri duble de tipul: $M_2^ISO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$.

Biblioteca de Chimie

15.8.4.3. COMBINAȚII ÎN STAREA DE OXIDARE (III)

Combinațiile în starea de oxidare (III) sînt caracteristice aurului, compușii respectivi fiind mai stabili decît cei de Au(I) cu tendință de a hidroliza separînd AuO(OH):

$$Au^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons AuO(OH) + 3H^+ \qquad (15-34)$$

În soluție există mai ales sub formă de complecși tetracoordinați *hidroxoaurați* $M^I[Au(OH)_4]$ sau *aurați* $M^I[AuO_2]$. Clorura și bromura dimerizează (Au_2X_6) și se transformă în prezența halogenurilor alcaline sau de hidracizi în *complecși de tipul:* $H[AuX_4]$, $M^I[AuX_4]$.

15.8.5. **ACȚIUNEA FIZIOLOGICĂ, ÎNTREBUINȚĂRI**

Combinațiile cuprului sînt foarte toxice (2—3 g putînd provoca moartea). Totuși ele se utilizează în terapeutică, iar din punct de vedere biologic cuprul are importanță în cataliza oxidărilor intercelulare. Sulfatul de cupru se folosește ca microelement în agricultură și la protejarea plantelor, fiind anticriptogamic (în combaterea unor boli produse de ciuperci).

Argintul are proprietăți antiseptice, distrugînd microbii, iar absorbit prin piele, provocă argiria. Aurul și combinațiile sale nu sînt toxice pentru organism, ele folosindu-se în medicină la combaterea unor boli.

Cuprul și aliajele sale au mari întrebuințări în industrie. Astfel, cuprul electrolitic, se utilizează în electrotehnică sub formă de cabluri, bobinaje, transformatoare, motoare electrice, etc., precum și la confecționarea schimbătorilor de căldură (cazane, radiatoare, serpentine) la placarea metalelor, etc. Dintre aliaje, cele mai utilizate sînt alama Cu-Zn (piese, robinete, mînere) și bronzurile Cu-Sn (piese, pompe). Combinațiile de cupru și-au găsit o largă aplicare la fabricarea vopselelor, pigmenților, sticlei, în agricultură (microelement și fungicid), etc.

Argintul se utilizează la confecționarea unor aparate, vase de laborator, electrozi, în electrotehnică. în fotografie, la fabricarea oglinzilor, sub formă de aliaje (plombe dentare, monede), bijuterii, constituind rezervă valutară la fondul monetar al băncilor.

Aurul pe lîngă faptul că reprezintă principala rezervă valutară a fondului monetar al băncilor are numeroase aplicații în medicină, fotografie, sticlă și ceramică (aur coloidal), electrotehnică și radiotehnică, construcția de aparate, cataliză, aliaje, etc.

15.9. **METALELE DIN GRUPA II B**

$_{30}Zn$ [Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ II
$_{48}Cd$ [Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ II
$_{80}Hg$ [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ I, II

15.9.1. GENERALITĂŢI

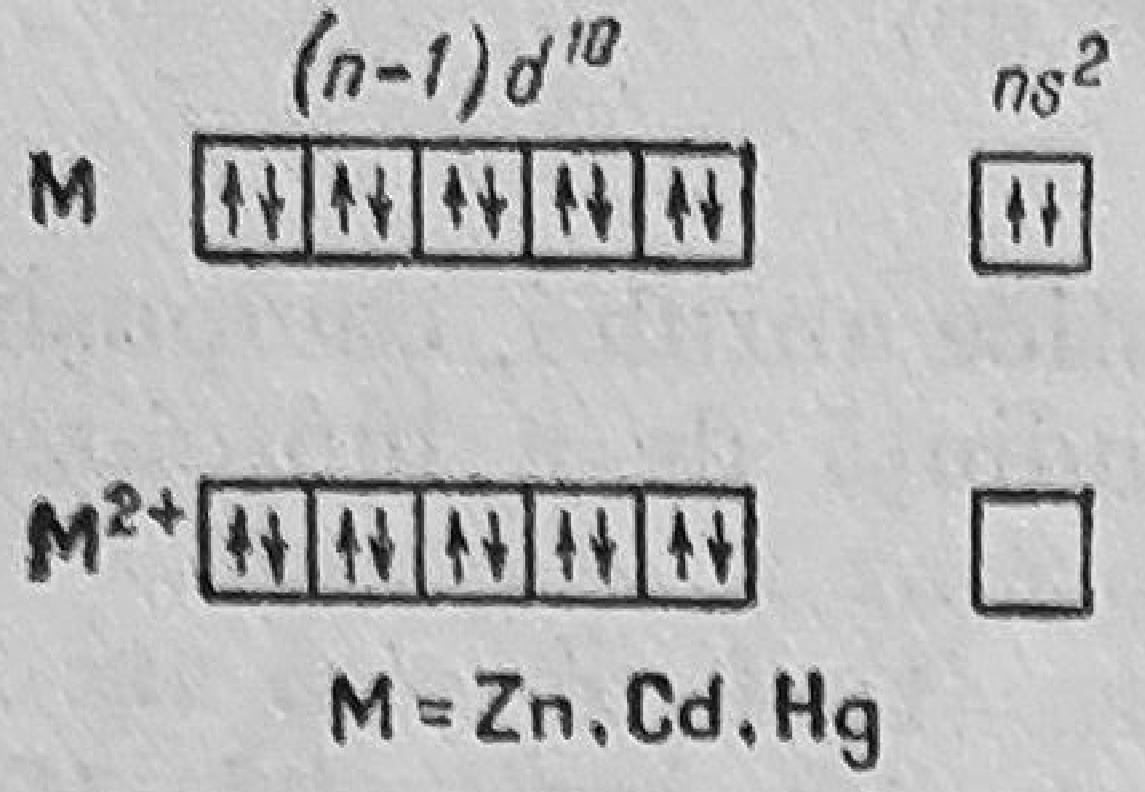


Fig. 15.16 Configuraţia electronică a învelişurilor exterioare a elementelor şi a ionilor din subgrupa zincului.

Datorită configuraţiei electronice exterioare de tip $d^{10}s^2$, cu orbitalii $(n-1)d$ complet ocupaţi, *electronii elementelor din grupa zincului, nu pot participa la formarea unor combinaţii care ar mări starea de oxidare (II) caracteristică lor* (fig. 15—16).

Din această cauză, *Zn, Cd şi Hg nu pot fi considerate metale tranziţionale propriu zise*, deşi tendinţa mare de a forma combinaţii complexe şi alte proprietăţi, obligă tratarea lor împreună cu elementele tranziţionale adevărate.

Zincul este relativ răspîndit în natură în proporţie de $1{,}2 \cdot 10^{-2}\%$ în minerale cum sînt ZnS-blenda, $ZnCO_2$-smithsonita, Zn_2SiO_4-willemita. Cadmiul şi mercurul sînt mult mai rare ($3 \cdot 10^{-5}\%$ şi $4 \cdot 10^{-5}\%$) cel dintîi însoţind zincul şi plumbul în minereuri în proporţie de 0,02—2,35%, mai ales în blendă, principala sursă de extragere a lui.

Mercurul se izolează aproape exclusiv din HgS-cinabru, găsindu-se adesea în stare nativă, sub formă de picături de lichid dispersate în rocile cu cinabru sau ca amalgame de Ag şi Au.

Extracţia zincului din concentratele zincoase, se face pirometalurgic prin reducerea cu cărbune în retorte, a oxizilor rezultaţi la prăjirea sulfurilor, operaţie însoţită simultan de distilarea zincului metalic (4.2.1.1.). Hidrometalurgic, materialul prăjit, cu conţinut de oxizi metalici, se leşiază cu acid sulfuric, se filtrează, iar soluţiile de sulfaţi se supun electrolizei.

Din pulberea de zinc brut, cadmiul se extrage mai ales pe baza procedeului pirometalurgic, la distilarea fracţionată şi repetată a pulberii de zinc, cînd oxidul de cadmiu se reduce mai uşor decît cel de zinc, iar cadmiul metalic este mai volatil decît zincul.

Mercurul se extrage mai ales din cinabru pe cale pirometalurgică, uneori hidrometalurgică. În primul caz, concentratul cu conţinut de mercur se prăjeşte oxidant în cuptoare speciale, concomitent avînd loc oxidarea sulfurii şi disocierea oxidului rezultat, cu separarea de mercur metalic, care la 356,9°C se evaporă, condensîndu-se în vasele colectoare (4.3.2.).

Hidrometalurgic, reziduurile cu conţinut de mercur, se tratează cu cianuri alcaline, iar din soluţie, mercurul se precipită cu pulbere de zinc.

15.9.2. PROPRIETĂŢI FIZICE

Zincul şi cadmiul sînt metale albe-strălucitoare, ce devin cenuşiu-albăstru în timp, prin acoperire cu un strat de oxid. Au structură hexagonal compactă şi puncte de topire şi fierbere relativ joase. *Mercurul este singurul metal lichid la temperatura obişnuită*, cu punctul de topire —38,84°C şi punctul de fierbere 357°C în stare solidă structura fiind hexagonală, iar duritatea 1,5 (tabela 15—23).

La temperatura obişnuită, zincul este destul de casant, cu duritatea 2,5—2,9 devenind plastic (maleabil, ductil şi tenace) prin încălzire între

Tabela 15—23

Principalele proprietăţi fizice ale metalelor din grupa II B

	Zn	Cd	Hg
Masa atomică	65,38	112,41	200,59
Volumul atomic, cm^3/at.g. la 20°C	9,2	13,0	14,0
Raza atomică, Å	1,37	1,52	1,55
Raza ionică M^{2+}, Å	0,83	1,03	1,12
Potenţial de ionizare, eV, M^{2+}/M (1)	9,39	8,99	10,43
(2)	17,96	16,90	18,75
Potenţial de electrod standard, V, M^{2+}/M	−0,763	−0,403	+0,854
Electronegativitate	1,6	1,7	1,9
Densitate g/cm^3 la 18°C	7,1	8,6	13,6
Duritate (scara Mohs)	2,5	2,0	1,5 la 182°
Temperatura de topire, °C	419	321	−38,84
Temperatura de fierbere, °C	907	768	357
Conductibilitatea termică (Ag = 1)	0,26	0,23	0,02
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	16,3	14,9	1,0
Susceptibilitate magnetică, $\chi\cdot10^{-6}$ u.e.m. la	← Diamagnetice →		
18°C	−0,157	−0,18	−0,19
Culoare	← Alb-argintie →		
Structură cristalină	*h*	*h*	*h*
Răspîndire, %	$1,2\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-5}$

100—150°C şi sfărîmicios peste 200°C încît se poate măcina. Cadmiul în stare pură este moale, cu duritatea 2, foarte maleabil şi foarte ductil. Densităţile cuprinse între 7,1—13,6 situează zincul şi omologii săi în rîndul metalelor grele. Conductibilităţile termice şi electrice la zinc şi cadmiu sînt bune, fiind de 4—5 ori mai mici decît valorile argintului. *În cazul mercurului, conductibilităţile au printre cele mai mici valori întîlnite la metale.* Zn, Cd şi Hg sînt diamagnetice şi au proprietatea de a forma numeroase aliaje. Dintre aliajele pe bază de zinc, cele mai importante sînt *alamele* al căror conţinut ajunge pînă la 50% Zn şi aliajele de Zn-Cu-Ni cu 20—35% Zn (argentan, etc.). După utilizare, ele se împart în *aliaje de lagăre* (aliaje Zn-Al-Cu ; Zn-Sn-Cu ; Zn-Cu-Sb ; Zn-Sb-Pb), *aliaje de lipire* (aliaje Sn-Zn-Al ; Sn-Zn-Cd) şi aliaje de turnare sub presiune (aliaje Zn-Sn-Cu ; Zn-Al-Cu), (tabela 15—24).

Cadmiul formează aliaje cu cele mai joase puncte de topire (tabelele 14—4 şi 14—6), utilizate în calitate de siguranţe şi pentru lipituri. În adaosuri pînă la 1,5%, Cd participă în compoziţia aliajelor Pb-Sn tipografice şi de antifricţiune (Cd-Ni(1—1,5% ; Cd-Ag-Cu).

Mercurul formează aliaje denumite *amalgame* cu majoritatea metalelor, lichide la temperatura obişnuită sau care se topesc uşor la încălzire. De exemplu aliajul 53,5% Bi, 17% Pb, 19% Sn şi 10,5% Hg se topeşte la 60°C. De asemenea se cunosc aliaje antifricţiune pe bază de plumb cu 0,2—0,3% Hg.

Vaporii de mercur produc sub acţiunea descărcărilor electrice lumină bogată în radiaţii ultraviolete, fenomen cu aplicaţii în lămpile de cuarţ. Prin încălzire în vid, zincul, cadmiul şi mercurul distilă, proprietatea aceasta fiind utilizată la purificarea lor.

Tabela 15–24

Aliaje de zinc

Denumirea	*Compoziția, %*	*Observații*
Alamă	55–90 Cu; rest Zn	
Alamă pentru cartușe	67–72 Cu; rest Zn	Forjabilă la rece
Alamă forjabilă	60 Cu; 40 Zn	Între 600–750°C
Alamă pentru piese lustruite	70 Cu; 30 Zn	Galbenă-aurie
Alamă specială	55–60 Cu; Mn + Al+Fe + Sn 7,5; rest Zn	
Alamă tare	58 Cu; 40 Zn; 2 Pb	Armături, garnituri
Assil 5	4–5 Cu; 2–3 Al; 2–3 Pb; rest Zn	Lagăre
Erka 5	5 Cu; 3 Al; rest Zn	Lagăre
Zamak alfa	4 Al; 1 Cu; 0,03 Mg; rest Zn	
Zamak beta	0,5–2 Cu; 10 Al; 0,03 Mg; rest Zn	
Zamak eta	10 Al; 0,3 Cu; 0,01 Mg; rest Zn	
Zamak lambda	0,8 Al; 0,4 Cu; rest Zn	
Zilloy	1 Cu; 0,01 Mg; rest Zn	

Mercurul este volatil chiar la temperatura obișnuită. La temperaturi joase (0,79°K), zincul devine supraconductor.

15.9.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Potențialele de electrod standard negative ale zincului și cadmiului atestă o reactivitate diferită de a mercurului, al cărui potențial este pozitiv, cu caracter de metal seminobil. În comparație cu metalele alcalino-pămîntoase, reactivitatea lor este mai scăzută, deși au o afinitate mai mare față de oxigen. În aer suprafața lor rămîne multă vreme strălucitoare, dar se acoperă în timp mai ales în contact cu aerul umed, cu o peliculă aderentă, subțire de oxizi care le protejează, devenind mate. Încălzite puternic în aer se aprind și ard, în mod caracteristic: zincul cu o flacără verde-albăstruie strălucitoare, cadmiul cu flacără galbenă-roșietică și fum brun trecînd în oxizii respectivi ZnO și CdO. Mercurul prin încălzire la 350°C trece în HgO roșu, care la 500°C disociază în elementele componente:

$$Hg + 1/2O_2 \xrightleftharpoons[500\,^\circ C]{350\,^\circ C} HgO \qquad (15-35)$$

Zincul și cadmiul nu descompun apa la temperatura obișnuită sau la fierbere, deoarece se acoperă la suprafață cu un strat protector de hidroxizi $M(OH)_2$. Ele descompun vaporii de apă la temperaturi apropiate de punctele de topire cu formare de oxizi MO și degajare de hidrogen. La cald se combină cu sulful, selenul și telurul și *nu se combină direct cu hidrogenul, azotul, carbonul, siliciul și borul.* De asemenea se combină cu halogenii, rezultînd compuși de tipul MX_2 cu excepția mercurului ce formează mai întîi halogenuri de tipul Hg_2X_2 și apoi HgX_2.

Zincul și cadmiul se dizolvă lent în acizi minerali diluați cu degajare de hidrogen, cadmiul dizolvîndu-se foarte ușor în acid azotic iar mercurul în HCl gazos, H_2SO_4 concentrat și HNO_3 diluat și concentrat cu formare de săruri de Hg(II). Spre deosebire de Cd, zincul se dizolvă în hidroxizi alcalini cu degajare de hidrogen:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2 \qquad (15-36)$$

Zn și Cd deplasează din soluții elementele cu potențiale normale, mai mici sau pozitive cum sînt: Pb, Bi, Cu, Ag, Hg, Au, Pt.

Zincul metalic reduce unii oxizi la metalele respective (CdO, PbO, CuO, NiO, ...) proprietate utilizată la prepararea unor metale prin zincotermie.

15.9.4. COMBINAȚII

15.9.4.1. STAREA DE OXIDARE (II)

Zn, Cd și Hg formează combinații în starea de oxidare (II), cu excepția Hg, la care se cunosc și compuși ce conțin ionul Hg_2^{2+}.

Oxizii: ZnO alb, la rece galben la cald cu structură de tip würzită, CdO galben-brun cu structură tip NaCl și HgO roșu sau galben, ambele forme cu structuri rombice, sînt greu solubili în apă, solubili în acizi. Hidroxizii de Zn și Cd de tip $M(OH)_2$ se obțin din ionii de M^{2+} prin precipitare cu baze. $Zn(OH)_2$ este amfoter, solubil în acizi și baze sau hidroxid de amoniu cu formare de săruri și compuși de forma: $M_2^I[Zn(OH)_4]$, $[Zn(NH_3)_6]X_2$.

$Cd(OH)_2$ are caracter bazic și nu se dizolvă în hidroxizi alcalini ci numai în acizi și NH_4OH în ultimul caz rezultînd $[Cd(NH_3)_4](OH)_2$.

Sărurile de Zn și Cd sînt alb-incolore, solubile în apă, cu excepția fluorurilor, sulfurilor, carbonaților, ortofosfaților și sărurilor bazice. Combinațiile solubile de zinc hidrolizează sub acțiunea apei cu reacție acidă, pe cînd combinațiile de cadmiu au tendință de hidroliză mai puțin accentuată:

$$Zn^{2+} + 2HOH \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2H^+ \qquad (15-37)$$

Halogenurile de Zn și Cd sînt colorate în alb, solubile în apă, cu excepția fluorurilor. $ZnCl_2$ se dizolvă cu mare degajare de căldură fiind un bun deshidratant. Halogenurile mercurice, au caracter de combinații covalente și nu ionizează deși sînt relativ solubile. $HgCl_2$, substanță albă, toxică ce sublimează fără descompunere, este solubilă în apă rece și are mare tendință de a hidroliza trecînd în săruri bazice:

$$HgCl_2 + HOH \rightleftharpoons Hg(OH)Cl + HCl \qquad (15-38)$$

Dihalogenurile de Zn, Cd și Hg, formează acidocomplecşi de tipul: $M^I[M^{II}X_3]$, $M_2^I[M^{II}X_4]$.

Sulfatul de zinc $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ușor solubil în apă, este izomorf cu cel de Mg, iar cel de cadmiu, cristalizează cu 8/3 molecule de apă.

15.9.4.2. COMBINAȚIILE MERCUROASE

Colorate în alb-incolor, sînt greu solubile în apă cu excepția fluorurii, azotatului, cloratului și percloratului. Ele sublimează la 380°C fără topire și în apă disociază puțin. Avînd formula dublă, în cristale structura este liniară X-Hg-Hg-X în care cei doi atomi de Hg sînt legați covalent.

În soluție apoasă, ionii de Hg_2^{2+} există numai în prezență de mercur metalic, la $pH < 2,5$, conform echilibrului:

$$Hg^{2+} + Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+} \qquad (15-39)$$

Combinațiile dimercurice se descompun ușor sub acțiunea căldurii, luminii și reactivilor. Hg_2O rezultă din acțiunea bazelor asupra Hg_2^{2+}. Fiind instabil el se descompune ușor sub acțiunea căldurii și luminii.

15.9.5. ACȚIUNEA FIZIOLOGICĂ, ÎNTREBUINȚĂRI

Zincul este un element necesar plantelor, animalelor și organismului uman. În agricultură se utilizează îngrășăminte cu Zn ca microelement. Cd și Hg precum și compușii lor sînt foarte toxici pentru organismul uman și animal. Vaporii de mercur sînt foarte toxici, intoxicațiile cu mercur provocînd inflamarea și ulcerarea gingiilor, a mucoaselor bucale, căderea dinților, etc.

Zincul se utilizează la fabricarea tablelor și sîrmelor, la protejarea metalelor (zincare), la deplasarea metalelor cu activitate redusă din soluțiile ionilor lor (aurul din cianuri), la fabricarea elementelor galvanice, a numeroase aliaje cum este alama (Zn-Cu) iar combinațiile sale ca pigmenți (ZnO), catalizatori, etc.

Cadmiul se întrebuințează la fabricarea acumulatoarelor alcaline, a aliajelor cu puncte de topire joase, a amalgamelor, a celulelor fotoelectrice sensibile, ca absorbant de neutroni în reactorii nucleari, etc.

Mercurul se folosește pe scară largă sub formă de catod în celulele de electroliză de la fabricarea NaOH, în procesele de amalgamare (prepararea Au), la fabricarea termometrelor, a fulminatului, catalizator, agent de răcire în reactorii nucleari, etc. iar sărurile sale în farmacie (unguent) și altele.

16

ELEMENTELE TRANZIȚIONALE CU ELECTRONUL DISTINCTIV ÎNTR-UN ORBITAL (n-2) f

16.1. LANTANIDELE

16.1.1. GENERALITĂȚI

Prin lantanide (notate cu simbolul Ln) se înțeleg cele 14 elemente care urmează după lantan (Ce...Lu), ale căror proprietăți nu prezintă fenomenul de periodicitate, în schimb sînt foarte apropiate de ale aluminiului. *Atomii lor posedă configurații electronice cu orbitalii exteriori $5s^2p^6$ și $6s^2$ complet ocupați cu electroni. Totodată orbitalii 4f sînt ocupați variabil cu 2 pînă la 14 electroni, gadoliniul și lutețiul avînd și cîte un electron într-un orbital 5d.* (tabela 16.1).

Tabela 16—1

Structura electronică și stările de oxidare ale lantanidelor

Numele	*Simbol și numărul atomic*	*Structură electronică*	*Stările de oxidare*
Ceriu	$_{58}Ce$	$[Xe]4f^26s^2$	III, IV
Praseodim	$_{59}Pr$	$[Xe]4f^36s^2$	III, IV
Neodim	$_{60}Nd$	$[Xe]4f^46s^2$	II, III, IV
Prometiu	$_{61}Pm$	$[Xe]4f^56s^2$	III
Samariu	$_{62}Sm$	$[Xe]4f^66s^2$	II, III
Europiu	$_{63}Eu$	$[Xe]4f^76s^2$	II, III
Gadoliniu	$_{64}Gd$	$[Xe]4f^75d^16s^2$	III
Terbiu	$_{65}Tb$	$[Xe]4f^96s^2$	III, IV
Disprosiu	$_{66}Dy$	$[Xe]4f^{10}6s^2$	III, IV
Holmiu	$_{67}Ho$	$[Xe]4f^{11}6s^2$	III
Erbiu	$_{68}Er$	$[Xe]4f^{12}6s^2$	III
Tuliu	$_{67}Tm$	$[Xe]4f^{13}6s^2$	II, III
Yterbiu	$_{70}Yb$	$[Xe]4f^{14}6s^2$	II, III
Lutețiu	$_{71}Lu$	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$	III

Prin pierderea celor doi electroni 6*s* și a unui electron 4*f* (respectiv a electronului 5*d* în cazul Gd și Lu), trec în starea de *oxidare (III) specifică lantanidelor*.

Tabela 16—2

Structura ionilor de lantanide în starea de oxidare III

—	—	—	—	—	—	La^{3+} $5s^2p^6$
Ce^{3+} $4f^15s^2p^6$	Pr^{3+} $4f^25s^2p^6$	Nd^{3+} $4f^35s^2p^6$	Pm^{3+} $pf^45s^2p^6$	Sm^{3+} $4f^55s^2p^6$	Eu^{3+} $4f^65s^2p^6$	Gd^{3+} $4f^75s^2p^6$
Tb^{3+} $4f^85s^2p^6$	Dy^{3+} $4f^95s^2p^6$	Ho^{3+} $4f^{10}5s^2p^6$	Er^{3+} $4f^{11}5s^2p^6$	Tm^{3+} $4f^{12}5s^2p^6$	Yb^{3+} $4f^{13}5s^2p^6$	Lu^{3+} $4f^{14}5s^2p^6$

Analizînd tabela 16.2, în care se dau configuraţiile electronice ale ionilor lantanici în starea de oxidare (III), se constată existenţa a trei structuri stabile, corespunzătoare ionilor la La^{3+}, Gd^{3+} şi Lu^{3+}, ce joacă rolul de „gaz rar" pentru elementele învecinate. Existenţa acestor structuri stabile, explică în parte şi capacitatea unor lantanide de a funcţiona în stări de valenţă anormale, diferite de (III), prin tendinţa de a ajunge la o structură analoagă ionilor de La^{3+}, Gd^{3+} sau Lu^{3+}. De exemplu, ionul de Ce^{3+}, cedînd unicul său electron 4*f*, ajunge la structura ionului de La^{3+}, funcţionînd ca ion de Ce^{4+}. La fel ionul de Tb^{3+} cedînd un electron 4*f*, ajunge la structura Gd^{3+}, trecînd în starea de oxidare (IV). Neodimul, holmiul, prometiul şi europiul nu prezintă valenţe anormale, pentru ele realizarea structurilor de La^{3+} şi Gd^{3+} nefiind posibilă.

Spre deosebire de restul elementelor, la care razele ionice variază periodic cu numărul atomic, în seria lantanidelor, se observă o scădere continuă, aperiodică, aproape liniară (tabela 16—3) şi foarte lentă a razelor atomice şi ionice de la Ce la Lu, fenomen cunoscut sub denumirea de *contracţia lantanidelor*. Cauza acestei scăderi şi variaţii mici a razelor ionice, se datorește ecranării importante a electronilor subnivelului 4*f*. De aceea, prin

Tabela 16—3

Razele ionice, momentele magnetice şi culorile ionilor de lantanide

Ioni	*Raza ionică* (Å)	*Electroni necuplaţi*	μ_B	*Culoarea*
La^{3+}	1,22	0	0	Incolor
Ce^{3+}	1,18	1	2,56	Incolor
Pr^{3+}	1,16	2	3,62	Verde
Nd^{3+}	1,15	3	3,68	Roşu
Pm^{3+}	1,14	4	2,83	Roz-galben
Sm^{3+}	1,13	5	1,55	Galben
Eu^{3+}	1,13	6	3,40	Roz-deschis
Gd^{3+}	1,11	7	7,94	Incolor
Tb^{3+}	1,09	6	9,7	Roz-deschis
Dy^{3+}	1,07	5	10,6	Galben
Ho^{3+}	1,05	4	10,6	Roz-galben
Er^{3+}	1,04	3	9,6	Roşu
Tm^{3+}	1,04	2	7,6	Verde
Yb^{3+}	1,00	1	4,5	Incolor
Lu^{3+}	0,99	0	0	Incolor

creşterea numărului atomic, pe de o parte prin atragerea electronilor *f* spre nucleu se produce micşorarea razelor ionice, pe de altă parte prin efectul de ecranare jucat de electronii *f*, se influenţează în mică măsură forţele de atracţie ale învelişului electronic exterior de către nucleu, încît variaţia razelor nu este însoţită de o micşorare vizibilă a lor, ea fiind foarte lentă. Efectul de contracţie a lantanidelor influenţează puternic structura elementelor următoare din perioada VI-a, apropiindu-le mult ca proprietăţi de analogii lor din perioada V-a.

Lantanidele se găsesc răspîndite în natură în proporţie de $2 \cdot 10^{-2}\%$ asemănător cu plumbul şi zincul. De obicei, formează amestecuri de oxizi împreună cu Sc, Y şi La, elemente foarte asemănătoare din punct de vedere chimic, alcătuind împreună aşa zisele „*pămînturi rare*".

Dintre ele cel mai răspîndit este ceriul $4{,}3 \cdot 10^{-3}\%$. După conţinutul în pămînturi rare, deosebim două grupe importante de minerale:

— *pămînturi cerice*, amestecuri de oxizi de lantan şi lantanide uşoare (Ce, Pr, Nd, Sm) precum şi cantităţi variabile de Th, cum sînt:

— $(Y, La, Ce, Pr, Th, \ldots)(PO_4, SiO_4)$ monazita, cu 50—68% Ce, 5—10% ThO_2;

— $Ca_2(Al, Ce, Th)_2(Si_3O_{12})(AlOH)$ ortita; — $(Ce, La)CO_3F$ bästnasita;

— *pămînturile ytrice*, amestecuri de oxizi de Sc, Y şi lantanide grele (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) cum sînt:

— $(Be_2FeY_2)(Si_2O_{10})$ gadolinita, — YPO_4 xenotimul, — $Y_4[(Ta, Nb)_2O_7]_3$ samarskita.

Se constată că în general lantanidele cu *Z* par se găsesc mai răspîndite în scoarţa terestră decît cele cu *Z* impar.

Prometiu, este un element radioactiv artificial ce se obţine prin iradierea neodimului cu deuteroni:

$$^{A}_{60}Nd + ^{2}_{1}D \rightarrow ^{A+1}_{61}Pm + ^{1}_{0}n \qquad (16-1)$$

El rezultă şi în pila nucleară cu un randament de 2,6% din ^{235}U, respectiv 7 g ^{147}Pm/1 kg Pu. Se cunosc 12 radioizotopi ai săi cu timpi de înjumătăţire cuprinşi între 20 minute şi 30 de ani, cel mai important fiind ^{147}Pm ($T = 2{,}66\ a$), care poate fi utilizat fără adoptarea unor măsuri speciale de protecţie.

Prometiul este un element trivalent, puternic electropozitiv, iar dintre combinaţiile sale cele mai studiate au fost $PmCl_3$ de culoare galbenă şi $Pm(NO_3)_3$ de culoare roz.

16.1.2. METODE DE OBŢINERE

În scopul extragerii lantanidelor, nisipul monazitic se tratează cu acid sulfuric concentrat, care trece lantanidele în sulfaţi solubili. Aceştia se filtrează, se precipită cu acid oxalic, iar oxalaţii rezultaţi se calcinează la oxizi. În vederea purificării, oxizii se dizolvă în acizi minerali, se precipită cu oxalat de amoniu şi se transformă din nou în oxizi şi apoi prin tratare cu acizi minerali în sărurile corespunzătoare (halogenuri, azotați, sulfați, etc.).

Separarea lantanidelor și obținerea metalelor de înaltă puritate constituie o problemă destul de dificilă și necesită combinarea mai multor procedee. Dintre metodele clasice se utilizează cristalizarea fracționată și precipitarea bazică fracționată, iar dintre cele moderne, mai ales cromatografia prin schimb de ioni.

Metoda cristalizării fracționate. Metoda se bazează pe diferența de solubilitate a unor combinații ale lantanidelor cum sînt sulfații, azotații simpli sau dubli, bromații, fosfații, cromații, iodații, precum și o serie întreagă de compuși organici ca: acetilacetonații, dimetilfosfații, etc.

În mod practic, după procedeul Prandtl, o soluție de săruri de lantanide, din care s-a eliminat în prealabil ceriul prin oxidare la Ce(IV), se evaporă, apoi se lasă să cristalizeze lent. Prin aceasta, sărurile cele mai solubile rămîn în soluție, iar cele mai greu solubile cristalizează. Se separă cristalele, soluția se evaporă și se lasă din nou să cristalizeze, în timp ce cristalele din prima separare se dizolvă, se evaporă și se lasă să cristalizeze. În acest fel, se obțin două fracțiuni de cristale și două soluții mamă. În continuare, esența procesului, constă din dizolvarea cristalelor unei fracțiuni, în soluția mamă a fracțiunii următoare (fig. 16—1).

Deși este simplă ca tehnică de lucru, metoda este foarte lungă și anevoioasă. De exemplu, pentru obținerea unui compus de praseodim de puritate 99%, sînt necesare circa 5 000 de recristalizări ale azotatului dublu de praseodim și magneziu și un timp de circa opt luni de muncă.

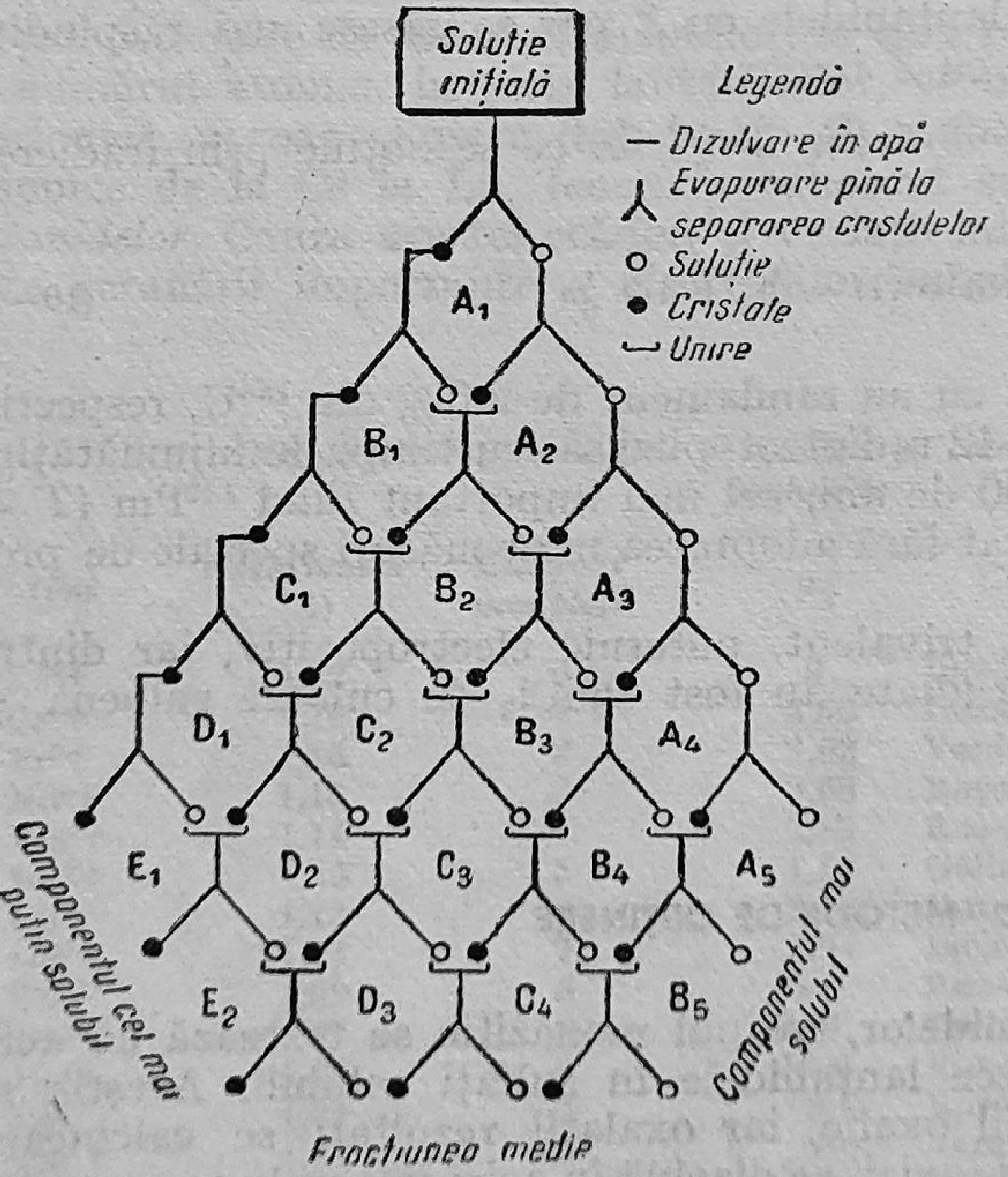


Fig. 16.1 Schema separării prin cristalizare fracționată a lantanidelor.

Metoda precipitării bazice fracționate. Metoda se bazează pe precipitarea fracționată a hidroxizilor de lantanide în funcție de pH, știut fiind faptul că bazicitatea lor scade cu creșterea lui Z. Ca agenți de precipitare se utilizează amoniacul, ureea și alte baze organice.

Cromatografia prin schimb de ioni. Separarea lantanidelor prin metoda schimbului de ioni, constă din absorbția comună a cationilor de lantanide și eluarea fracționată cu un agent complexant, cum sînt acizii citric, tartric, oxalic, lactic, etilendiaminotetraacetic, amine organice și altele. În procesul de eluare, cationii încep să se deplaseze spre partea inferioară a coloanei cu atît mai lent, cu cît complexul format este mai instabil, lantanidele putînd fi colectate în fracţiuni separate, prima care părăseşte coloana fiind fracţiunea conţinînd luteţiul, ultima- fracţiunea conţinînd lantanul. În figura 16—2 se dau curbele de eluare a lantanidelor, determinate cu ajutorul radioizotopilor. Procedeul furnizează lantanide în stare foarte pură, dar cu randament scăzut.

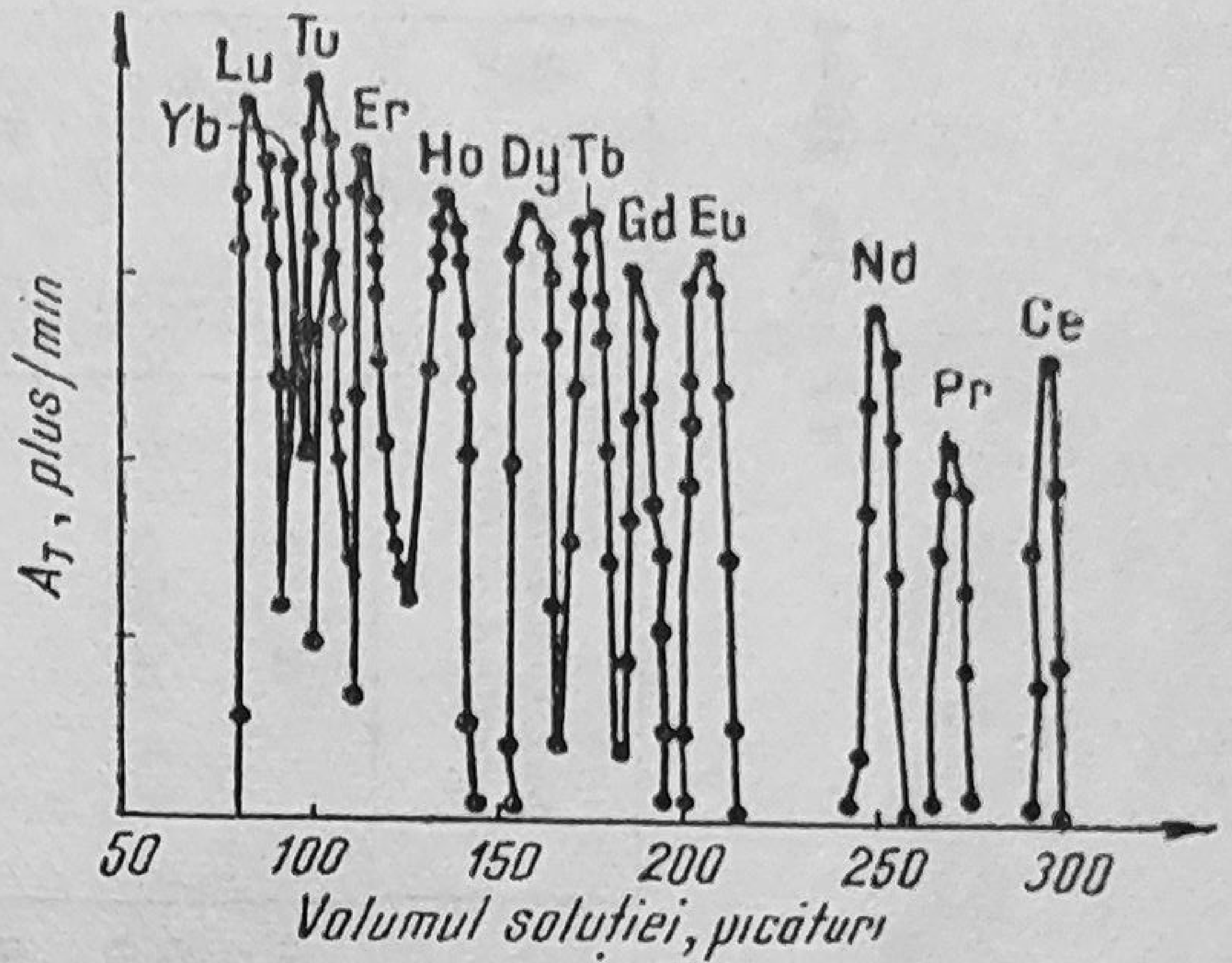


Fig. 16.2 Cromatograma separării lantanidelor prin eluare cu lactat de amoniu 3,6% de pe răşină Dowex-50.

Obţinerea industrială în stare metalică sau de aliaje a lantanidelor, se realizează prin electroliza clorurilor topite ori prin reducerea oxizilor, clorurilor şi a fluorurilor cu Mg şi Ca. Mai ales lantanidele uşoare (cerice), se obţin prin reducerea triclorurilor cu Ca metalic, iar cele grele (ytrice) prin reducerea trifluorurilor. Purificarea lor se face prin distilarea în vid a amalgamelor respective.

16.1.3. PROPRIETĂŢI FIZICE

Între proprietăţile lantanidelor există o extraordinară asemănare, fapt ce cauzează dificultăţi în separarea lor. În stare liberă, sînt metale strălucitoare ca fierul sau argintul, culoarea variind în funcţie de prezenţa impurităţilor sau de formarea la suprafaţă de pelicule de oxizi sau azoturi. Structural, cristalizează în reţele hexagonal compacte (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) sau hexagonal dublu compactă (Pr, Nd), europiul fiind singurul lantanid cu reţea cubică cu volum centrat, iar ceriul dimorf : cubic, şi hexagonal.

Densitatea creşte regulat cu numărul atomic, cu excepţia Eu şi Yb ce prezintă valori anormale datorită particularităţilor reţelelor cristaline (tabela 16.4). Temperaturile de topire şi de fierbere de asemenea cresc cu numărul atomic, spre deosebire de Ce, Eu şi Yb, celelalte lantanide fiind refractare. Duritatea lor este mică şi creşte puţin în grupă, iar maleabilitatea suficient de bună, se remarcă la Yb şi Eu. În general, lantanidele sînt foarte rele conducătoare de căldură şi electricitate, conductibilitatea electrică fiind de ordinul 10^{-8}ohm^{-1}. Dintre ele, lantanul prezintă fenomenul de supraconductibilitate la temperaturi apropiate de zero absolut. Lantanidele şi combinaţiile lor sînt puternic paramagnetice, avînd valori extrem de ridicate pentru χ, cu excepţia Gd,Tb, Ho, Dy şi Er cu proprietăţi feromagnetice. În tabela 16.5 se dau valorile susceptibilităţilor magnetice ale unor compuşi de lantanide. La temperaturi joase şi celelalte devin feromagnetice. În principal, fenomenul se datoreşte subnivelului incomplet $4f$, ecranat puternic de influenţa cîmpurilor străine de învelişurile exterioare complete $5s^2p^6$ şi $6s^2$. Reprezentînd grafic variaţia momentelor magnetice în funcţie de Z se obţine o curbă cu două maxime (fig.16—3), una reprezentînd grupa elementelor cerice cealaltă grupa elementelor ytrice.

Tabela 16—4

Răspîndirea şi proprietăţile lantanidelor

Elementul	*Răspîndire, % după* Fersman	*Forma cristalină*	*Culoarea, aspect*	*D* g/cm³	*p.t.* °C	*p.f.* °C	*Susceptibilitate, magnetică,* $\chi \cdot 10^{-6}$	*Potenţial de ionizare,* eV
Ce	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$	Cubică ; hexagonală	Cenuşiu-metalică	6,768	807	2900	2 300	(1) 6,54 (2) 14,8
Pr	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	Dublu-hexagonală	Luciu metalic	6,769	935	3020		(1) 5,8
Nd	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	Dublu-hexagonală	Luciu metalic	7,007	1024	3180	3 600	(1) 6,3
Pm				7,260	1027			
Sm	$7 \cdot 10^{-4}$	Hexagonală	Luciu metalic	7,540	1052	1600		(1) 6,6 (2) 11,4
Eu	$2 \cdot 10^{-5}$	Cubică cu volum centrat	Luciu metalic	5,166	826	1400	30 400	(1) 5,64 (2) 11,4
Gd	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$	Hexagonal-compactă	Cenuşiu-metalică	7,868	1250	2700	75 000	(1) 6,7
Tb	$1 \cdot 10^{-4}$	Hexagonal-compactă	Cenuşiu-metalică	8,253	1365	2500	113 000	(1) 6,7
Dy	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$	Hexagonal-compactă	Cenuşiu-metalică	8,556	1400	2300		(1) 6,8
Ho	$1 \cdot 10^{-4}$	Hexagonal-compactă	Luciu metalic	8,799	1500	2300		
Er	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$	Hexagonal-compactă	Luciu metalic	9,058	1497	2600		
Tm	$1 \cdot 10^{-4}$	Hexagonal-compactă	Cenuşiu-metalică	9,318	1545	2100		
Yb	$8 \cdot 10^{-4}$	Cubică-compactă	Cenuşiu-metalică	6,959	824	1500		(1) 7,1
Lu	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	Hexagonal-compactă	Cenuşiu-metalică	9,849	1632	1900		

Tabela 16–5

Susceptibilitatea magnetică a unor compuși de lantanide, comparativ cu cei de Sc, Y și La

Compusul	*Susceptibilitatea magnetică,* $\chi \cdot 10^{-6}$ cgs	*Compusul*	*Susceptibilitatea magnetică,* $\chi \cdot 10^{-6}$ cgs
Sc_2O_3	−0,018	Pr_2O_3	15,6
$Sc(NO_3)_3$	0,0	Nd_2O_3	30,3
$Sc_2(SO_4)_3$	−0,33	$Nd_2(SO_4)_3$	18,3
YCl_3	20	Sm_2O_3	6,03
Y_2O_3	0,53	$GdCl_3$	91,0
$Y_2(SO_4)_3$	−0,24	Gd_2O_3	130,1
$LaCl_3$	5,6	$Gd_2(SO_4)_3$	92,6
La_2O_3	−0,40	Dy_2O_3	229,0
$La_2(SO_4)_3$	−0,30	$Ho(NO_3)_3$	123,6
CeO_2	11,0	Ho_2O_3	243,0
$CeBr_3$	6,0	$ErCl_3$	114,0
$CeCl_3$	6,1	Er_2O_3	189,1
$Ce_2(SO_4)_3$	7,8	$Er_2(SO_4)_3$	118,0
$PrCl_3$	17,0	$YbCl_3$	25,0
$Pr_2(SO_4)_3$	13,7	Yb_2O_3	38,0

Topite în amestec mai ales cu metale grele, tranziționale, lantanidele formează numeroase tipuri de aliaje, dintre care cele binare Ln-M se remarcă prin structuri cubice cu rețele de tipul CsCl, de exemplu:

Ce-Al
Pr-Ag
Pr-Au
Pr-In
Nd-Ag
Nd-Au
Nd-Zn
Nd-Tl
Sm-Rh
Sm-Cu
Sm-Ag
Sm-Au
Sm-Zn
Sm-Cd
Eu-Cu
Eu-Zn
Eu-Cd
Eu-Hg
Eu-Tl
Gd-Rh
Gd-Cu
Gd-Zn
Gd-Ag
Gd-Au
Gd-Cd
Gd-Hg
Tb-Cu
Tb-Ag
Tb-Cd
Tb-Au
Dy-Rh
Dy-Cu
Dy-Au
Dy-Zn
Dy-Cd

Aliajele cu cobalt: $CeCo_5$, $PrCo_5$ și $SmCo_5$ au proprietăți magnetice fiind utilizate la obținerea magneților permanenți. Din această categorie fac parte și aliajele de Ce sau Ce și Sm cu Co, Fe și Cu:

$Co_{3,8}\ Cu_{0,9}\ Fe_{0,5}\ Ce$
$Co_{3,75}\ Cu_{0,75}\ Fe_{0,5}\ Ce$
$Co_{3,4}\ Cu_{1,2}\ Fe_{0,5}\ Ce$
$Co_{2,9}\ Cu_{1,7}\ Fe_{0,5}\ Ce$

$Co_{2,7}\ Fe_{0,5}\ Cu_{1,8}\ Ce_{0,25}\ Sm_{0,75}$
$Co_{2,9}\ Fe_{0,5}\ Cu_{1,6}\ Ce_{0,25}\ Sm_{0,75}$
$Co_{3,1}\ Fe_{0,5}\ Cu_{1,4}\ Ce_{0,25}\ Sm_{0,75}$
$Co_{3,2}\ Fe_{0,5}\ Cu_{1,1}\ Ce_{0,25}\ Sm_{0,75}$

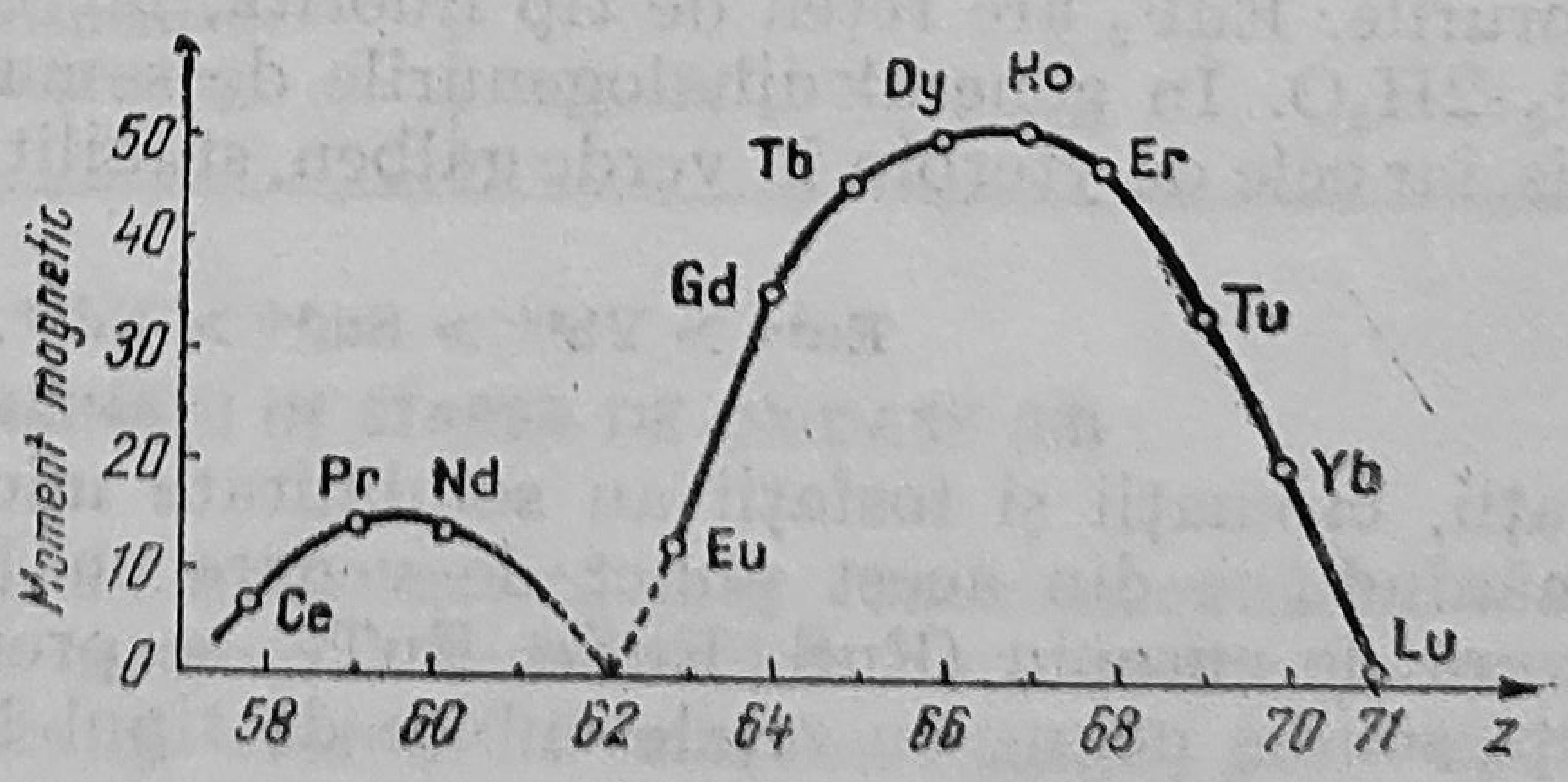


Fig. 16.3 Curba de variație a momentelor magnetice în funcție de *Z*, la seria lantanidelor.

16.1.4. PROPRIETĂŢI CHIMICE

Lantanidele sînt stabile în aer uscat spre deosebire de lantan, care-şi pierde luciul după un timp, însă în aer umed, devin mate. Incălzite la 200—400 °C se aprind şi ard cu formare de oxizi, ceriul fiind piroforic în stare pulverulentă.

Din punct de vedere chimic, *aparţin metalelor puternic electropozitive* şi anume după valorile potenţialelor de electrod standard E_0 se încadrează între sodiu şi scandiu (tabela 5—19), fiind extrem de active şi reacţionînd uşor cu elementele nemetalice.

În tabela 16.6 sînt trecute principalele combinaţii ale lantanidelor cu elementele nemetalice, tipul şi structura lor. În particular, *subliniem proprietatea sulfurilor de tipul* LnS şi Ln_2S_3 *de a fi foarte refractare şi anume cele mai refractare dintre toate sulfurile metalice cunoscute cu puncte de topire* >2000 *°C*. De exemplu Al_2O_3 şi Ti pot fi topite la 2450 °C în creuzete confecţionate din CeS.

Acizii minerali diluaţi şi concentraţi dizolvă lantanidele, cu excepţia ceriului care nu se dizolvă în HNO_3 diluat, formînd ioni de Ln^{3+}. Nu sînt atacate de hidroxizii alcalini, pe cînd clorurile alcaline au acţiune dizolvantă asupra lor. Fiind agenţi reducători puternici, lantanidele descompun apa mai ales la cald cu degajare de hidrogen. Eu şi Yb se dizolvă în amoniac lichid, sub formă de soluţii albastre, întocmai ca metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase.

16.1.5. COMBINAŢII ÎN STAREA DE OXIDARE (II)

Nd, Sm, Eu, Tm şi Yb au capacitatea de a forma compuşi în starea de oxidare (II). Dihalogenurile LnX_2 cu excepţia fluorurilor, sînt solubile în apă şi acizi minerali diluaţi, puternic reducătoare, iar cu apa reacţionează cu degajare de hidrogen:

$$Ln^{2+} + H_3O^{+} = Ln^{3+} + H_2O + 1/2H_2 \qquad (16.2)$$

Mai ales compuşii de Nd(II) şi Tm(II) cu stabilitate mică reacţionează violent cu apa. Punctele de topire se găsesc cuprinse între 600—1400 °C iar cele de fierbere între 1300—2400 °C, valori mai ridicate avînd fluorurile şi clorurile. EuF_2 are reţea de tip fluorită, iar $EuCl_2 \cdot 2H_2O$ se aseamănă cu $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. În general dihalogenurile de samariu sînt colorate în brun-închis, iar cele de yterbiu în verde galben, stabilitatea descrescînd în ordinea:

$$Eu^{2+} > Yb^{2+} > Sm^{2+} > Nd^{2+}, Tm^{2+} \qquad (16.3)$$

Sulfaţii, cromaţii şi fosfaţii au solubilitate mică în apă, $EuSO_4$ şi $YbSO_4$ asemănîndu-se din acest punct de vedere cu $BaSO_4$. Sulfura, selenura şi telurura de europiu (EuS, EuSe, EuTe) se prezintă sub forma unor substanţe solide, negre, cu reţele cubice de tipul NaCl.

Tabela 16–6

Structura unor compuşi ai lantanidelor cu elementele nemetalice

Elementul nemetalic	*Tipul de compus*	*Structura, (tipul de reţea)*	*Exemple*
H	LnH_2	Cubică (CaF_2)	CeH_2, PrH_2, NdH_2, GdH_2
B	LnB_6	Cubică (CsCl)	CeB_6
	LnB_{12}	Cubică (NaCl)	CeB_{12}, PrB_{12}, NdB_{12}, SmB_{12}, EuB_{12}, GdB_{12}, TbB_{12}, DyB_{12}, HoB_{12}, ErB_{12}, TmB_{12}, YbB_{12}, LuB_{12}
C	LnC_2	Tetragonală (CaC_2)	CeC_2, PrC_2, NdC_2, SmC_2
	Ln_3C	Cubică	Ce_3C, Nd_3C, Sm_3C
Si	$LnSi_2$	Hexagonală ($ThSi_2$)	$CeSi_2$, $PrSi_2$, $NdSi_2$
N	LnN	Cubică (NaCl)	CeN, NdN, PrN, GdN
P	LnP	Cubică (NaCl)	CeP, NdP, PrP
As	LnAs	Cubică (NaCl)	CeAs, PrAs, NdAs
	Ln_4As_3	Anti Th_3P_4	Ce_4As_3, Pr_4As_3, Yb_4As_3
Sb	LnSb	Cubică (NaCl)	CeSb, NdSb, PrSb
	Ln_4Sb_3	Anti Th_3P_4	Ce_4Sb_3, Pr_4Sb_3, Nd_4Sb_3, Sm_4Sb_3, Gd_4Sb_3, Tb_4Sb_3, Dy_4Sb_3, Yb_4Sb_3
O	Ln_2O_3	Tip A-pămînturi rare (La_2O_3)	Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Tb_2O_3, Ho_2O_3, Er_2O_3, Tm_2O_3, Yb_2O_3
		Tip B-pămînturi rare (Tl_2O_3)	Ce_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3
	LnO_2	Cubică (CaF_2)	CeO_2, PrO_2
S	LnS	Cubică (NaCl)	CeS, EuS
	Ln_2S_3	Th_3P_4	Ce_2S_3, Pr_2S_3, Nd_2S_3, Sm_2S_3, Eu_2S_3, Gd_2S_3, Tb_2S_3, Dy_2S_3, Ho_2S_3, Tu_2S_3, Lu_2S_3
Se	LnSe	Cubică (NaCl)	EuSe, YbSe
	Ln_2Se_3	Th_3P_4	Ce_2Se_3, Nd_2Se_3, Sm_2Se_3, Ho_2Se_3, Er_2Se_3, Pr_2Se_3, Gd_2Se_3
Te	LnTe	Cubică (NaCl)	EuTe, YbTe
	Ln_2Te_3	Th_3P_4	Ce_2Te_3, Gd_2Te_3, Pr_2Te_3, Nd_2Te_3
F	LnF_3	Trigonal-prismatică stratificată ($PuBr_3$)	SmF_3, EuF_3, GdF_3, TbF_3, DyF_3, HoF_3, ErF_3, TmF_3, YbF_3, LuF_3
		Hexagonal stratificată (LaF_3)	CeF_3, PrF_3, NdF_3
Cl	$LnCl_3$	Trigonal-prismatică stratificată ($PuBr_3$)	$TbCl_3$
		Hexagonal stratificată (LaF_3)	$CeCl_3$, $PrCl_3$, $NdCl_3$
		Monoclină	$GdCl_3$
Br	$LnBr_3$	Trigonal-prismatică stratificată ($PuBr_3$)	$NdBr_3$, $SmBr_3$, $EuBr_3$, $GdBr_3$
		Hexagonal stratificată (LaF_3)	$CeBr_3$, $PrBr_3$
I	LnI_3	Trigonal-prismatică stratificată ($PuBr_3$)	CeI_3, PrI_3, NdI_3

16.1.6. COMBINAŢII ÎN STAREA DE OXIDARE (III)

Oxizii lantanidelor de tipul Ln_2O_3 rezultă prin combinarea directă a metalelor cu oxigenul sau din calcinarea hidroxizilor, carbonaţilor, azotaţilor, oxalaţilor, etc. Ei sînt substanţe extrem de refractare (Ce_2O_3 *p.t.* ~ 2500°C), iar culoarea variază de la incolor (Ce_2O_3,Yb_2O_3), roz-roșietic (Eu_2O_3), gălbui (Sm_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3), verde (Pr_2O_3) la albastru (Nd_2O_3).

Ce_2O_3, Pr_2O_3 și Nd_2O_3 cristalizează în sistemul hexagonal, în rețele de tipul La_2O_3 denumit rețele tip A-pămînturi rare (fig. 8.1) iar Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Tb_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3, Er_2O_3, Tm_2O_3, Yb_2O_3, Lu_2O_3 cristalizează în rețele cubice de tip Tl_2O_3, avînd la bază rețeaua CaF_2, denumite și rețele tip B-pămînturi rare (tabela 16.7).

Tabela 16–7

Oxizii lantanidelor

Compusul	*Caracteristici generale*	*Compusul*	*Caracteristici generale*
Ce_2O_3	Hexagonal (La_2O_3), incolor	Tb_2O_3	Cubic (Tl_2O_3), cristale albe
Pr_2O_3	Hexagonal (La_2O_3), verde	Dy_2O_3	Cubic (Tl_2O_3), gălbui
Nd_2O_3	Hexagonal (La_2O_3), pulbere albastră	Ho_2O_3	Cubic (Tl_2O_3) gălbui
Pm_2O_3	Cubic (Tl_2O_3)	Er_2O_3	Cubic (Tl_2O_3), pudră roz
Sm_2O_3	Cubic (Tl_2O_3), pudră gălbuie	Tm_2O_3	Cubic (Tl_2O_3), pudră albă
Eu_2O_3	Cubic (Tl_2O_3), pudră roșie-pal	Yb_3O_3	Cubic (Tl_2O_3), incolor
Gd_2O_3	Cubic (Tl_2O_3), pudră albă higroscopică	Lu_2O_3	Cubic (Tl_2O_3)

Oxizii lantanidelor se caracterizează prin bazicitate puternică ce scade de la lantan la lutețiu, fapt pentru care nu reacționează cu hidroxizii alcalini. Greu solubili în apă, ei pot adiționa apa spre a forma hidroxizii respectivi. Din aer absorb CO_2 trecînd în carbonați.

Lantanidele formează numeroși *oxizi dubli* cu rețele de tip CaF_2 de exemplu: Ln_2MO_6; M = Mo, W; $MLn_4Mo_3O_{16}$; M = Ca, Sr, Cd, Pb; $MLn_4Mo_2WO_{16}$; M = Ca, Sr, Cd, Pb; $MLn_4Mo_3O_{15}F$; M = Li, Na, K, etc.

Hidroxizii $Ln(OH)_3$ se obține sub formă de precipitate gelatinoase prin tratarea sărurilor cu alcalii sau amoniac. De fapt ei sînt de forma $Ln(OH_3)$, greu solubili în apă, solubilitatea și bazicitatea scăzînd de la lantan la lutețiu. Sărurile alcaline ale unor acizi organici (citric, tartric, acetatul de amoniu, etc.) împiedică precipitarea lantanidelor ca urmare a formării de combinații complexe.

Cu excepția ionilor de Ce^{3+}, Gd^{3+}, Yb^{3+} și La^{3+}, ionii lantanidelor sînt variat colorați în verde (Pr^{3+}, Tm^{3+}), roșu (Nd^{3+}, Er^{3+}), roz-galben (Pm^{3+}, Ho^{3+}), galben (Sm^{3+}, Dy^{3+}) sau roz-deschis (Eu^{3+}, Tb^{3+}). *Prezintă interes modul în care succesiunea de culori a primelor 7 elemente se repetă în ordine inversă la celelalte 7 elemente* (tabela 16.3). Dintre sărurile lantanidelor în starea de oxidare (III), clorurile, bromurile, iodurile, azotații, perclorații și bromații sînt ușor solubile în apă și separă cristalohidrați. Fluorurile, carbonații, fosfații și oxalații sînt greu solubili în apă, precipitarea sub formă de oxalați $Ln_2(C_2O_4)_3$ în mediu azotic fiind utilizată la separarea lor, prin reglarea convenabilă a *p*H-ului.

Halogenurile de tipul LnX_3 sînt substanțe cristaline (tabela 16.8) albe-incolore sau colorate în galben (Sm,Dy,Ho), în verde (Nd, Ho, Pr) sau roz (Er). Numeroase trihalogenuri cristalizează în sistemul hexagonal (CeF_3,

Tabela 16—8

Trihalogenurile lantanidelor

Compusul	*Structură, aspect, culoare*	*p.t.* °C	*p.f.* °C	*Compusul*	*Structură, aspect, culoare*	*p.t.* °C	*p.f.* °C
	Fluoruri				*Cloruri*		
CeF_3	Hexagonal stratificat (LaF_3), alb	1460	2300	$CeCl_3$	Hexagonal, incolor	802	1730
PrF_3	Hexagonal stratificat (LaF_3), verzui	1370	2300	$PrCl_3$	Ace albastre-verzi, hexagonale	776	1700
NdF_3	Hexagonal stratificat (LaF_3), liliac-pal	1410	2300	$NdCl_3$	Prisme hexagonale, verzi (levănțică)	760	1690
SmF_3	Trigonal ($PuBr_3$), galben	1397	>2300	$SmCl_3$	Galben-alb	678	Se descompune
EuF_3	Trigonal ($PuBr_3$), incolor	1390	2280	$EuCl_3$	Ace fine, incolore	623	Se descompune
GdF_3	Trigonal ($PuBr_3$), alb	1380	2280	$GdCl_3$	Plăci monocline, incolor	609	1580
TbF_3	Trigonal ($PuBr_3$), incolor	1370	2280	$TbCl_3$	Trigonal ($PuBr_3$), incolor	558	1550
DyF_3	Trigonal ($PuBr_3$), incolor	1360	>2200	$DyCl_3$	Plăci incolore, galben-pal	654	>1500
HoF_3	Trigonal ($PuBr_3$), galben-deschis	1360	>2200	$HoCl_3$	Cristale galben-deschis	718	1500
ErF_3	Trigonal ($PuBr_3$), roz	1350	2200	$ErCl_3$	Cristale trandafirii	774	1500
TmF_3	Trigonal ($PuBr_3$), verde	1340	>2200	$TmCl_3$	Cristale verzi	821	1490
YbF_3	Trigonal ($PuBr_3$), incolor	1390	2200	$YbCl_3$	Cristale incolore	854	Se descompune
LuF_3	*Trigonal* ($PuBr_3$), *incolor*	1320	2200	$LuCl_3$	*Cristale incolore*	890	1480
	Bromuri				*Ioduri*		
$CeBr_3$	Hexagonal (LaF_3), incolor	732	1550	CeI_3	Trigonal ($PuBr_3$), alb	752	1390
$PrBr_3$	Hexagonal (LaF_3), verde, pulverulent	693	1550	PrI_3	Trigonal ($PuBr_3$), puverulent verde	733	1380
$NdBr_3$	Trigonal ($PuBr_3$), verde (levănțică)	684	1540	NdI_3	Trigonal ($PuBr_3$), pulverulent negru	775	1370
$SmBr_3$	Trigonal ($PuBr_3$), portocaliu	664	Se descompune	SmI_3	Cristale portocalii-galbene	820	Se descompune
$EuBr_3$	Trigonal ($PuBr_3$), incolor	702	Se descompune	EuI_3	Cristale incolore	877	Se descompune
$GdBr_3$	Trigonal ($PuBr_3$), galben-incolor	765	1490	GdI_3	Cristale galben-incolore	926	1340
$TbBr_3$	Cristale incolore	827	1490	TbI_3	Cristale incolore	952	>1300
$DyBr_3$	Cristale incolore	881	1480	DyI_3	Cristale galben-verzi	955	1320
$HoBr_3$	Cristale galben-deschis	914	1470	HoI_3	Cristale galben-deschis	1010	1300
$ErBr_3$	Cristale roz-violet	950	1460	ErI_3	Cristale roșu-violet	1020	1280
$TmBr_3$	Cristale verzi	952	1440	TmI_3	Cristale verzi	1015	1260
$YbBr_3$	Cristale incolore	940	Se descompune	YbI_3	Cristale galben-auriu	1027	Se descompune
$LuBr_3$	Cristale incolore	957	1400	LuI_3	Cristale incolore	1045	1200

$CeCl_3$, $CeBr_3$, PrF_3, $PrCl_3$, $PrBr_3$, NdF_3, $NdCl_3$). Trifluorurile de Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb şi La, triclorura de Tb, tribromurile de Nd, Sm, Eu şi Gd precum şi triiodurile de Ce, Pr, Nd, cristalizează în reţele trigonal-prismatice stratificate de tipul $PuBr_3$.

Fluorurile complexe de sodiu de tipul $NaLnF_4$, unde Ln=Ce, Nd, Sm,Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Tb, Lu precum şi oxifluorurile de tipul LnOF; Ln = Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, cristalizează în reţele de tipul CaF_2.

Din punct de vedere al solubilităţii în apă, numai trifluorurile sînt greu solubile, celelalte trihalogenuri fiind uşor solubile şi cu posibilităţi de a separa cristalohidraţi prin evaporare.

Azotaţii de tipul $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ cristalizează în sistemul triclin sau monoclin, cu 5 sau 6 molecule de apă, fiind substanţe solubile în apă, colorate caracteristic ionului căruia aparţin (tabela 16.9), putînd forma săruri duble de tipul:

— $2Ln(NO_3)_3 \cdot 3M^{II}(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$; M^{II} = Mg, Zn, Ni, Mn;

— $Ln(NO_3)_3 \cdot 2M^{I}NO_3 \cdot 4H_2O$; M^{I} = Na, NH_4,...

Tabela 16–9

Azotaţii unor lantanide

Compusul	*Aspectul*	*Compusul*	*Aspectul*
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Cristale albe, incolore delicvescente	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Cristale tricline, incolore
$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Cristale aciculare, verzi	$Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Cristale monocline, incolore
$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Cristale tricline roşii	$Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Cristale galbene
$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Cristale tricline, galbene-pal	$Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Cristale roşietice

Sulfaţii de asemenea cristalizează în sistemul triclin sau monoclin, cu 8 molecule de apă, fiind de tipul $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (tabela 16.10), a căror solubilitate scade în grupă cu creşterea numărului atomic. Astfel, dacă sulfaţii de la ceriu la europiu, inclusiv sînt foarte solubili în apă, cel de lantan este greu solubil.

Tabela 16–10

Sulfaţii unor lantanide

Compusul	*Aspectul*	*Compusul*	*Aspectul*
$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Cristale tricline, trandafirii	$Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Cristale albe
$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Cristale monocline, gri	$Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Cristale galbene strălucitoare
$Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Cristale roşii	$Ho_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Cristale roz-galbene
$Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Cristale monocline galbene	$Er_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Cristale monocline, roz-galbene
$Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Cristale roz-pal	$Yb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Cristale incolore
		$Lu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Cristale incolore

Se cunosc sulfaţi dubli de forma: $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 3Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$ sau $M^ILn(SO_4)_2 \cdot xH_2O$.

Vanadaţii ($LnVO_4$), niobaţii ($LnNbO_4$), molibdaţii ($Ln_2(MoO_4)_3$), şi wolframaţii ($Ln_2(WO_4)_3$) au reţele de tipul scheelitei (fig. 10.25) cu simetrie dodecaedrică.

16.1.7. COMBINAŢII ÎN STAREA DE OXIDARE (IV)

Unele lantanide printre care se află Ce, Pr, Nd, Tb şi Dy pot forma şi compuşi în stare de oxidare (IV), puternic oxidanţi. Cele mai importante şi stabile combinaţii tetravalente atît în stare solidă cît şi în soluţie se întîlnesc la ceriu şi într-o măsură apropiată la praseodim.

Dioxidul de ceriu CeO_2 substanţă cristalină alb-gălbuie cu reţea de tip fluorită, are proprietăţi bazice mai puţin pronunţate decît ale oxidului trivalent şi solubilitatea redusă în acizi minerali.

Sărurile de Ce(IV) se aseamănă cu cele ale actinidelor în special cu cele de Th(IV), fosfaţii şi iodaţii fiind greu solubili în HNO_3 şi reacţionează hidrolitic cu apa dînd săruri bazice.

Tetrafluorura de ceriu CeF_4 este singura halogenură cunoscută la Ce(IV), împreună cu $H_2[CeCl_6]$. Se mai pot sintetiza şi alţi compuşi cum sînt $Ce(SO_4)_2$ solid, roşu în soluţie şi azotatul dublu de ceriu şi amoniu de culoare roşie-portocalie $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$.

16.1.8. ÎNTREBUINŢĂRI

În prezent, puţine din elementele chimice întîlnite în natură, au o gamă atît de largă de utilizări practice ca lantanidele. Primele aplicaţii se referă la întrebuinţarea CeO_2 în scopul fabricării sitelor incandescente Auer şi a aliajelor Fe-Ce pentru pietrele de brichetă.

În metalurgie, lantanidele se utilizează cu succes ca dezoxidanţi, fixînd cu uşurinţă oxigenul, sulful, azotul, fosforul, hidrogenul şi carbonul, contribuind la ameliorarea calităţii fontelor şi oţelurilor. Rolul principal îl joacă ceriul care se introduce în oţel sau aliaje sub formă de aliaje cu fierul (feroceriul) sau de aliaje mischmetall (94—99% lantanide, dintre care 65% Ce, restul Fe, urme de Si, C, Ca, Al). Adaosul de ceriu şi alte lantanide la diferite oţeluri, le face termorezistente şi inoxidabile. Fonta cu pînă la 0,16% Ce devine mai fluidă şi mai uşor de prelucrat la cald, iar oţelul cu 0,75% mischmetall, îşi măreşte considerabil fluiditatea şi capacitatea de prelucrare la cald, crescîndu-i totodată rezistenţa mecanică şi stabilitatea la oxidare.

Datorită capacităţii accentuate de reducere, lantanidele stau la baza multor reacţii metalotermice, ceriul de exemplu fiind un reducător mai energic ca aluminiul, este recomandat mai ales în vederea obţinerii Nb, Zr, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Y, W, U, B şi Si în stare pură.

O utilizare largă au căpătat aliajele lantanidelor cu aluminiul şi magneziul cărora le măresc fluiditatea şi rezistenţa mecanică la rupere şi la coroziune. De exemplu, aliajele Al-Ce, se folosesc la confecţionarea pistoanelor motoarelor de avion.

Aliajele de La-Nd superuşoare, au proprietăţi refractare, necesare aeronauticii şi motoarelor cu reacţie, iar aliajul Gd-Mg se distinge prin proprietăţi magnetice caracteristice. De altfel, la confecţionarea magneţilor permanenţi se utilizează şi alte tipuri de aliaje cum sînt cele de $CeCo_5$, $PrCo_5$, $SmCo_5$ sau în cazul magneţilor turnaţi cele de ceriu în amestec cu fier şi cupru, care au fost prezentate la descrierea proprietăţilor fizice. Studiul sistemelor formate din lantanide şi actinide, atestă posibilitatea extracţiei plutoniului din uraniul lichid, cu ajutorul ceriului şi neodimului.

În industria chimică, lantanidele sînt foarte apreciate ca adausuri (promotori) la alţi catalizatori, cărora le măreşte considerabil activitatea catalitică. Totodată, oxizii lor se utilizează şi în calitate de catalizatori independenţi, cum ar fi Pr_2O_3 la oxidarea amoniacului, oxizii de La, Pr, Nd, Gd şi Dy la descompunerea alcoolului etilic. De asemenea, ionii de ceriu accelerează oxidarea electrochimică a anilinei la chinonă, iar sulfatul de ceriu constituie un bun catalizator al reacţiei de oxidare al SO_2 la SO_3. Lantanidele se dovedesc excelenţi activatori ai luminoforilor, uneori sărurile lor putînd fi utilizate ca suport.

În industria ceramică şi industria sticlei, lantanidele au un rol important la fabricarea lacurilor şi vopselelor pentru porţelan, la fabricarea sticlelor obişnuite şi speciale, la fabricarea şi finisarea pieselor ceramice, a materialelor abrazive, la decolorarea sticlei, la obţinerea sticlelor rezistente la acţiunea îndelungată a radiaţiilor solare şi a altor tipuri de radiaţii, precum şi la obţinerea sticlelor cu indice de refracţie mare. Borurile lantanidelor LaB_6, GdB_6 şi altele sînt excelente materiale pentru confecţionarea catozilor aparatelor electronice.

Azotatul de Ce(IV) îndeplineşte rolul de mordant în industria textilă şi de pielărie, iar în agricultură, numeroase săruri de lantanide acţionează ca fungicide şi în îngrăşăminte ca microelemente.

În medicină, compuşii lantanidelor au aplicaţii în tratamentul tuberculozei, cancerului, eczemelor, reumatismului, etc.

Lantanidele stau la baza unor sinteze de noi elemente în fizica nucleară, iar Sm şi Dy avînd secţiune eficace mare de absorbţie a neutronilor, se utilizează la reglarea fluxului de neutroni în reactorii nucleari.

16.2. ACTINIDELE

16.2.1. GENERALITĂŢI

Începînd cu toriul, în sistemul periodic urmează o nouă serie de 14 elemente, numită actinide analoagă lantanidelor, în urma completării succesive cu electroni a orbitalilor 5*f*, cu structură „ideală" [Rn] $5f^{1-14}\ 6s^2p^6d^17s^2$. După cum se vede în tabela 16—11 numai o parte dintre actinide şi anume: Pa, U, Np, Pu, Cm şi Lr respectă structura ideală. Analogia dintre configuraţiile celor două serii tranziţionale 4*f* şi 5*f* merge pînă acolo, încît orbitalii 5*f* sînt complet ocupaţi cu 14 electroni la No şi Lr, întocmai ca în cazul orbitalilor 4*f* la Yb şi Lu. Totuşi, *prezenţa învelişurilor 5f şi 6d în structura actinidelor, determină unele comportări diferite în chimia lor şi totodată compa-*

Tabela 16—11

Structura electronică și stările de oxidare ale actinidelor

Denumirea elementului	*Simbol și numărul atomic*	*Structura electronică*	*Stările de oxidare*
Toriu	${}_{90}\mathrm{Th}$	[Rn] $6d^{2}7s^{2}$	III, IV
Protactiniu	${}_{91}\mathrm{Pa}$	[Rn] $5f^{2}6d^{1}7s^{2}$	III, IV, V
Uraniu	${}_{92}\mathrm{U}$	[Rn] $5f^{3}6d^{1}7s^{2}$	III, IV, V, VI
Neptuniu	${}_{93}\mathrm{Np}$	[Rn] $5\mathrm{f}^{4}6d^{1}7s^{2}$	III, IV, V, VI
Plutoniu	${}_{94}\mathrm{Pu}$	[Rn] $5f^{6}7s^{2}$	III, IV, V, VI
Americiu	${}_{95}\mathrm{Am}$	[Rn] $5f^{7}7s^{2}$	III, IV, V, VI
Curiu	${}_{96}\mathrm{Cm}$	[Rn] $5f^{7}6d^{1}7s^{2}$	III, IV
Berkeliu	${}_{97}\mathrm{Bk}$	[Rn] $5f^{8}6d^{1}7s^{2}$	III, IV
Californiu	${}_{98}\mathrm{Cf}$	[Rn] $5f^{10}7s^{2}$	III
Einsteiniu	${}_{99}\mathrm{Es}$	[Rn] $5f^{11}7s^{2}$	III
Fermiu	${}_{100}\mathrm{Fm}$	[Rn] $5f^{12}7s^{2}$	III
Mendeleviu	${}_{101}\mathrm{Md}$	[Rn] $5f^{13}7s^{2}$	III
Nobeliu	${}_{102}\mathrm{No}$	[Rn] $5f^{14}7s^{2}$	III
Lawrenciu	${}_{103}\mathrm{Lr}$	[Rn] $5f^{14}6d^{1}7s^{2}$	III

rativ cu a lantanidelor. Exercitînd o ecranare mai puternică a nivelelor atomice, electronii exteriori ai actinidelor sînt mai slab atrași de nucleele atomice decît ai lantanidelor corespunzătoare. Drept rezultat, *orbitalii 6d ai actinidelor cu Z cuprins între 90—95 sînt mai stabili decît orbitalii 5f ai actinidelor cu Z cuprins între 95—103*, favorizînd apariția unor diferențe între actinide, diferențe ce se manifestă în special prin stări de oxidare superioare

Tabela 16—12

Valențele actinidelor în comparație cu ale lantanidelor

	Lantanide														
Z	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Simbol	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Valența	3	3 4	3 4	3 2	3 2	3 2	3 2	3	3 4	3	3	3	3 2	3 2	3
	Actinide														
Z	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Simbol	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Valența	③	2 3 ④	3 4 ⑤	2 3 4 5 ⑥	2 3 4 ⑤ 6	2 3 ④ 5 6	2 ③ 4 5 6	③	③ 4	③	③	③	③	③	③

○ — valența principală

celei normale și proprietăți specifice. Din acest punct de vedere, actinidele se împart în două grupe principale :

— *actinidele ușoare* (uranidele) : Th, Pa, U, Np, Pu, Am ;

— *actinidele grele* (curidele) : Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr. Astfel, *dacă la actinidele grele se poate vorbi despre o comportare perfectă analoagă cu lantanidele corespunzătoare, la actinidele ușoare se înregistrează deosebiri importante față de analogii din seria lantanidelor, evidențiate* mai ales prin stări de oxidare mari : (IV)—(VI) (tabela 16—12). În afară de structura electronică, pledează în favoarea analogiei dintre cele două serii, numeroase alte proprietăți fizico-chimice, cum sînt :

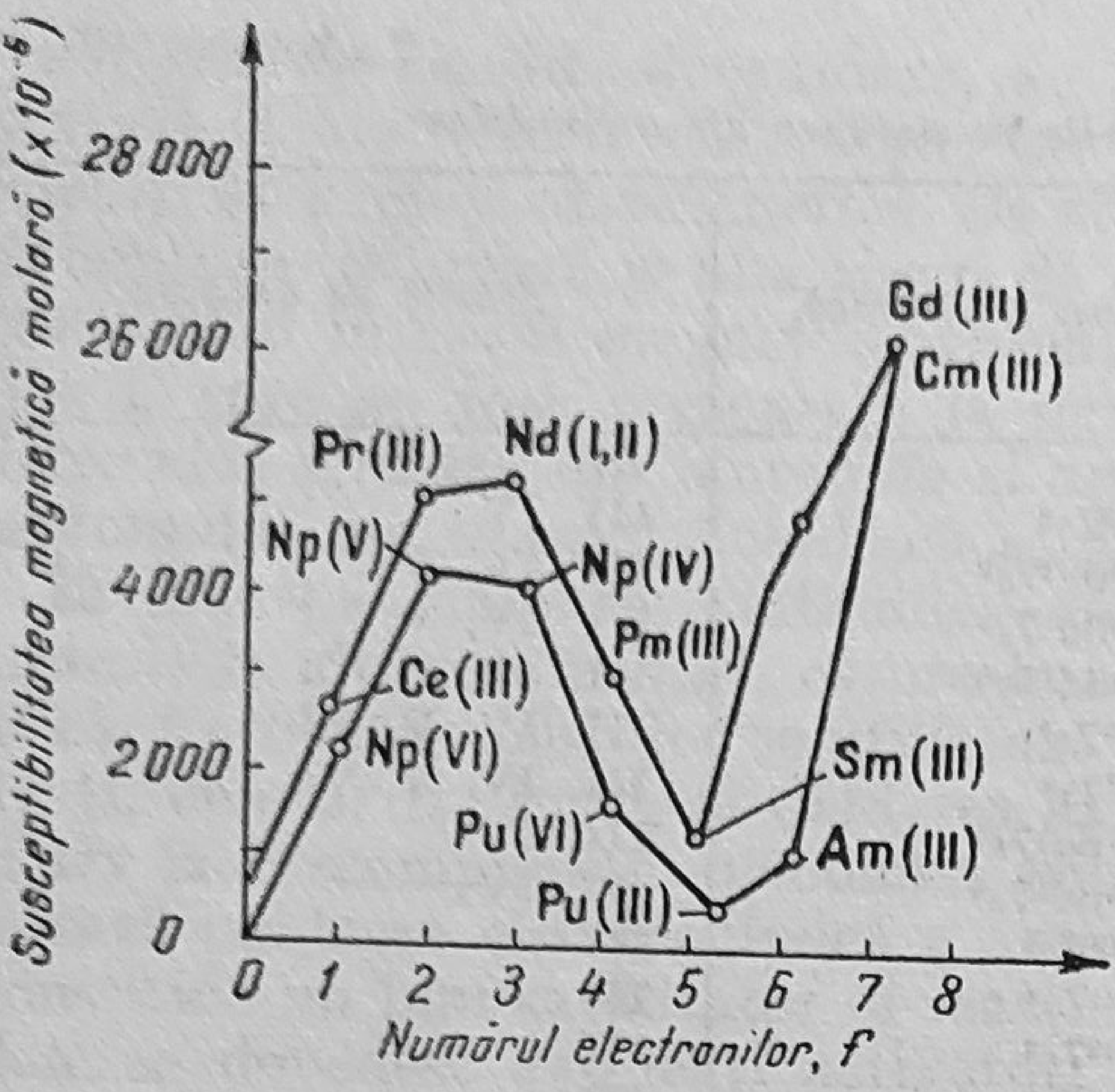


Fig. 16.4 Variația susceptibilităților magnetice molare în funcție de numărul electronilor f în cazul unor lantanide și actinide.

Contracția actinidelor. Razele ionilor scad cu regularitate în mod corespunzător cu contracția lantanidelor ;

Susceptibilitatea paramagnetică. Determinarea susceptibilității paramagnetice a ionilor de actinide în funcție de numărul de electroni $5f$ (fig. 16—4) arată o perfectă asemănare între actinide și lantanide și totodată confirmă cunoștințele cu privire la configurația electronică a ionilor din seria actinidelor ;

Spectrele de absorbție ale soluțiilor apoase conținînd ioni de actinide, sînt analoage cu ale lantanidelor corespunzătoare.

Izomorfismul oxizilor ThO_2, PaO_2, UO_2, NpO_2, PuO_2, AmO_2 și al halogenurilor de tipul AnX_3, unde : X = F, Cl, constituie o altă dovadă de analogie a celor două serii ;

Proprietățile chimice ale actinidelor dovedesc că ele nu pot fi omologi ai W, Re, Os, etc., deoarece, o dată cu creșterea numărului atomic, scade stabilitatea treptei superioare de valență, de la elementul 95 în sus treapta trivalentă devenind singura stare de oxidare stabilă ;

Comportarea la extracție cu solvenți organici. Determinînd coeficienții de repartiție la extracția lantanidelor și a actinidelor și reprezentînd grafic valoarea acestora în coordonate lg K în funcție de Z, se obțin drepte paralele ca urmare a analogiei proprietăților lor. Comportări analoage se observă și în cazul adsorbției și eluării de pe schimbători de ioni.

În natură, toriul este răspîndit $8 \cdot 10^{-4}$% comparabil cu Be și Pb, fiind reprezentat prin 6 izotopi, cîte doi în fiecare familie radioactivă : UX_1(^{234}Th) și Io(^{230}Th) în familia uraniului ;^{232}Th și RaTh (^{238}Th) în familia toriului și UY(^{231}Th) și RaAc(^{227}Th) în familia actiniului (fig. 16—5). Cele mai importante minerale de toriu sînt : monazita (Ce, La, Th, . .) (PO_4, SiO_4) și thorita $ThSiO_4$.

Protactiniul este răspîndit în scoarța pămîntului $7 \cdot 10^{-7}$%, respectiv o tonă de uraniu conține 129 mg Pa, amestec de izotopi naturali : UX_2(^{234}Pa

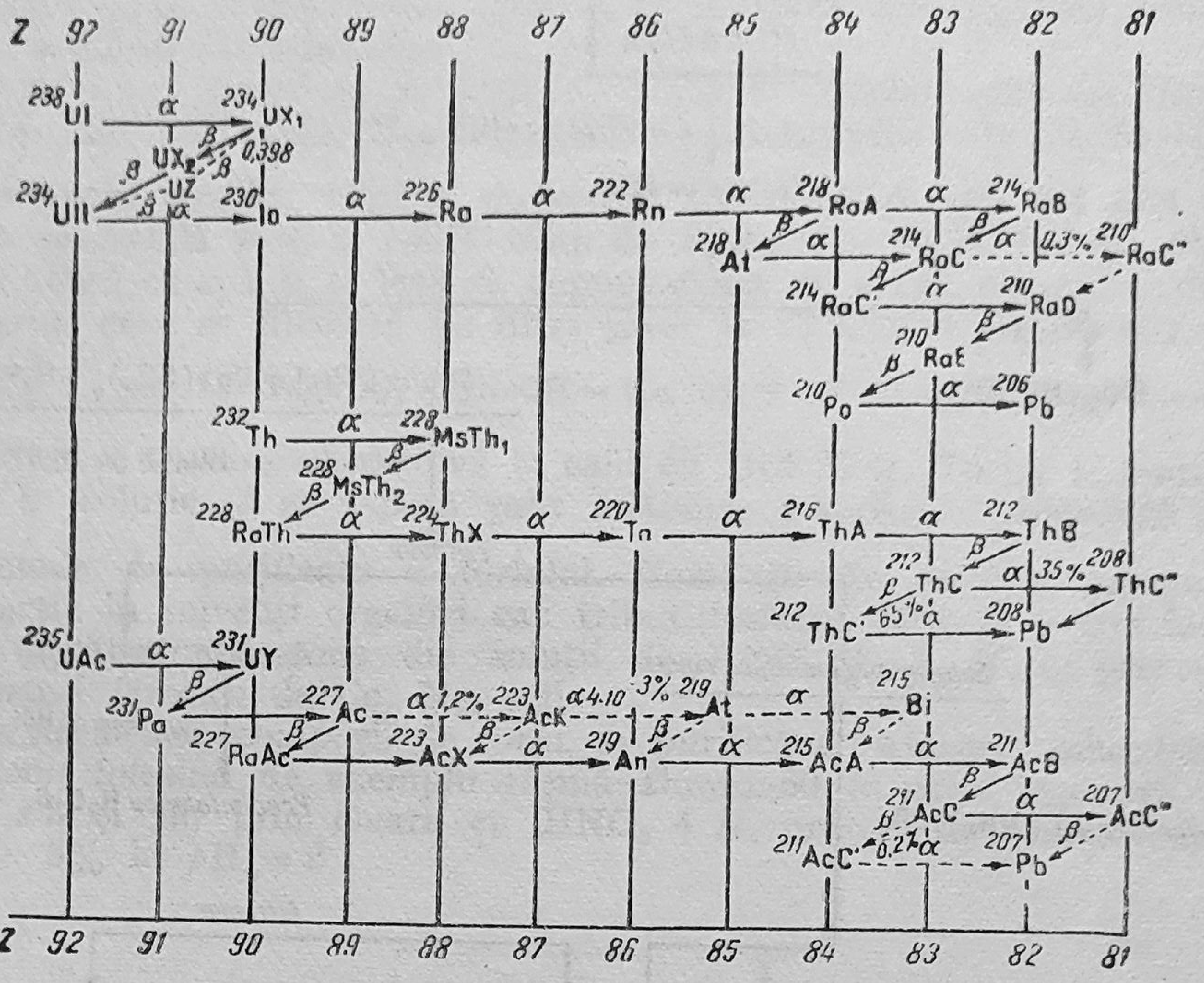

Z 92 91 90 89 88 87 86 85 84 83 82 81
238 UI
234 UX₁
UX₂
0,398
UZ
234 UII
230 Io
226 Ra
222 Rn
218 RaA
214 RaB
218 At
214 RaC
0,3%
210 RaC"
214 RaC'
210 RaD
210 RaE
210 Po
206 Pb
232 Th
228 MsTh₁
228 MsTh₂
228 RaTh
224 ThX
220 Tn
216 ThA
212 ThB
212 ThC
35%
208 ThC"
65%
212 ThC'
208 Pb
235 UAc
231 UY
231 Pa
227 Ac
1,2%
223 AcK
4·10⁻³%
219 At
215 Bi
227 RaAc
223 AcX
219 An
215 AcA
211 AcB
211 AcC
207 AcC"
0,27
211 AcC'
207 Pb
α
β

Fig. 16.5 Familiile radioactive ale uraniului, toriului și actiniului.

şi UZ(^{234}Pa) izomeri nucleari, membrii ai familiei uraniului și ai ^{231}Pa membru al familiei toriului.

Uraniul natural este un amestec de trei izotopi: ^{238}U 99,28% generatorul familiei uraniului, ^{235}U(UAc) 0,71% generatorul familiei actiniului și ^{234}U(UII) 0,005% membru al familiei uraniului.

În scoarţa pămîntului este răspîndit $3 \cdot 10^{-4}$% comparabil cu iodul, staniul şi plumbul, fiind foarte dispersat. El formează arareori minerale independente cu concentraţii mari, dintre care cele mai importante sînt: pechblenda U_3O_8 şi uraninitul UO_2 în special varietatea UO_2 compact. Apa mărilor conţine între $0,4 \cdot 10^{-7} - 2,3 \cdot 10^{-6}$ g U/l sub formă de săruri solubile, iar şisturile argiloase și ligniţii, conţin circa 0,7—1% U_3O_8.

16.2.2. METODE DE OBŢINERE

16.2.2.1. METODE DE OBŢINERE A TORIULUI

Singurele minereuri exploatate în prezent în vederea separării toriului, sînt nisipurile monazitice. Acestea mai întîi se concentrează prin metode gravimetrice pe mese de concentrare sau pe jgheaburi speciale, apoi se purifică prin separare electromagnetică sau electrostatică, după care se dezagregă în mediu acid sau alcalin.

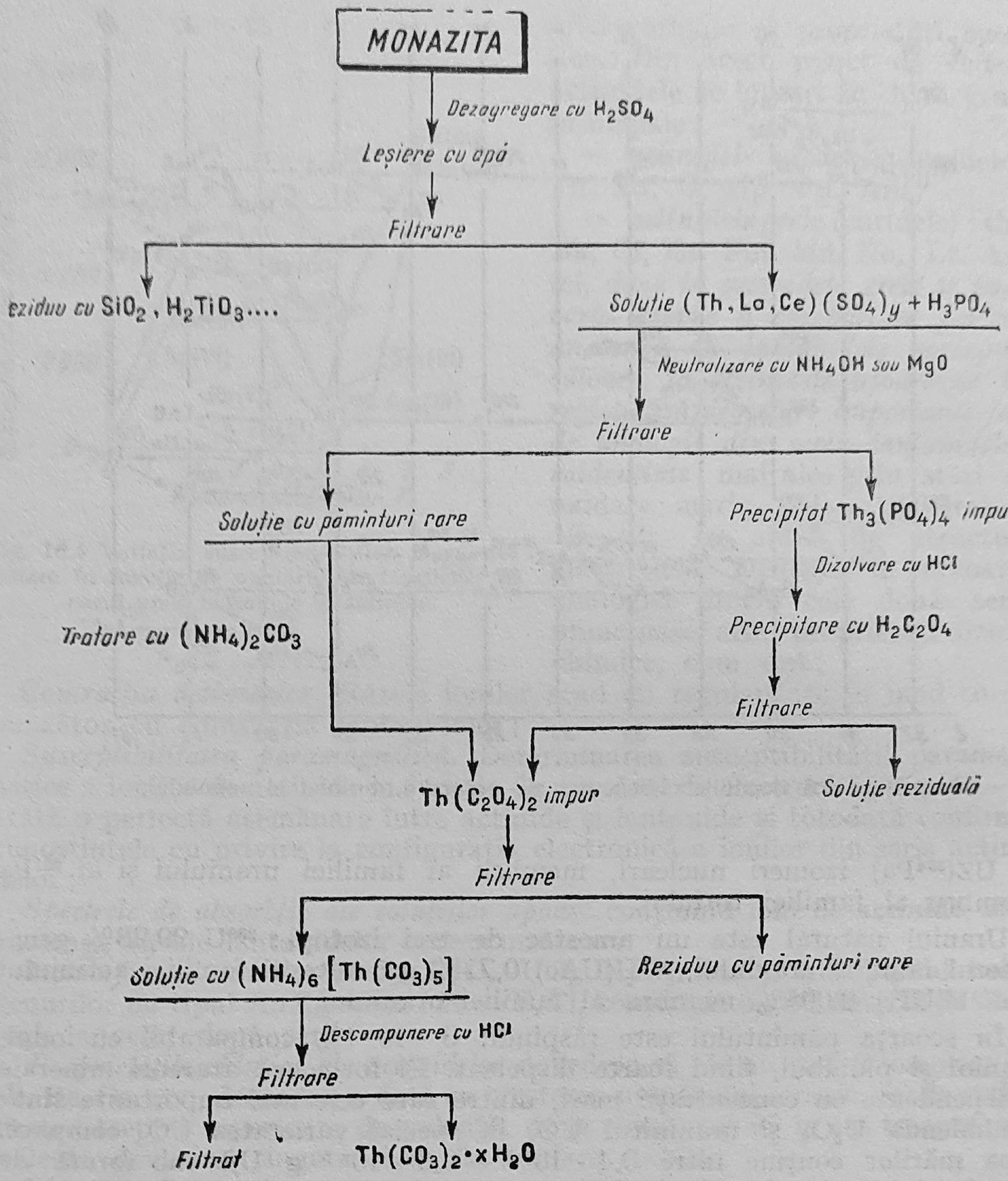

MONAZITA
Dezagregare cu H_2SO_4
Leșiere cu apă
Filtrare
eziduu cu SiO_2, H_2TiO_3....
Soluție (Th, La, Ce) $(SO_4)_y + H_3PO_4$
Neutralizare cu NH_4OH sau MgO
Filtrare
Soluție cu pămînturi rare
Precipitat $Th_3(PO_4)_4$ impur
Dizolvare cu HCl
Tratare cu $(NH_4)_2CO_3$
Precipitare cu $H_2C_2O_4$
Filtrare
$Th(C_2O_4)_2$ impur
Soluție reziduală
Filtrare
Soluție cu $(NH_4)_6[Th(CO_3)_5]$
Reziduu cu pămînturi rare
Descompunere cu HCl
Filtrare
Filtrat
$Th(CO_3)_2 \cdot xH_2O$

Fig. 16.6 Schema tehnologică a procedeului de dezagregare acidă a monazitei.

Procedeul acid. Minereul îmbogățit se tratează cu acid sulfuric concentrat 1,6 părți la o parte minereu la temperatura de 200—300°C timp de 4—6 ore în agitatoare mecanice cu alimentare și descărcare automată. Produsul rezultat se leșiază cu apă la rece, cînd toriul și lantanidele trec în soluție ca sulfați (fig. 16.6):

$$(Ce, La, Th)(PO_4)_x + yH_2SO_4 = (Th, La, Ce)(SO_4)_y + xPO_4^{3-} + 2yH^+ \qquad (16-4)$$

Reglînd pH-ul la 1 cu NH_4OH sau MgO, precipită 99% Th ca fosfat $Th_3(PO_4)_4$ și 5% din lantanide. Precipitatele rezultate prin hidroliză se dizolvă fie cu HCl și se reprecipită cu acid oxalic, fie cu HNO_3 și toriul se extrage cu tributilfosfat, rezultînd în final $Th(NO_3)_4$ impurificat cu mici cantităţi de lantanide.

După alte procedee, sulfatul de toriu se cristalizează fracţionat din soluţii puternic acide. Randamentul de cristalizare este de 85–88%.

Procedeul alcalin. Nisipul monazitic fin măcinat sub 0,4 mm se tratează cu NaOH 45% la 140°C timp de 3 ore (fig. 16.7). Soluţia obţinută se diluează cu apă şi se lasă să depună timp de o oră hidroxizii de toriu şi ceriu, care se filtrează pe filtre prese la 80°C şi 4 atmosfere:

$$(Ce,\ La,\ Th)(PO_4)_x + yNaOH = (Ce,\ La,\ Th)(OH)_y + Na_y(PO_4)_z \qquad (16.5)$$

Reziduul se spală şi se dizolvă la cald cu HCl 37%. Toriul şi lantanidele trec în soluţie şi se separă prin metodele descrise la procedeul acid.

Metode de purificare a toriului. Compuşii de toriu se purifică prin extracţie în solvenţi organici ca: tributilfosfatul 40% în petrol lampant sau metil-izobutilcetona din soluţii de HNO_3 1–3 *M*, în prezenţă de salefianţi (azotaţi de Ca, Mg, Al).

De asemenea, compuşii de toriu, se purifică cu ajutorul schimbătorilor de ioni, folosind de exemplu răşină Dowex-50 în cazul separării Th de Ra, Pb şi Bi, prin eluare cu HNO_3 4 *N*, urmată de o eluare cu acid lactic 5% la *p*H = 3.

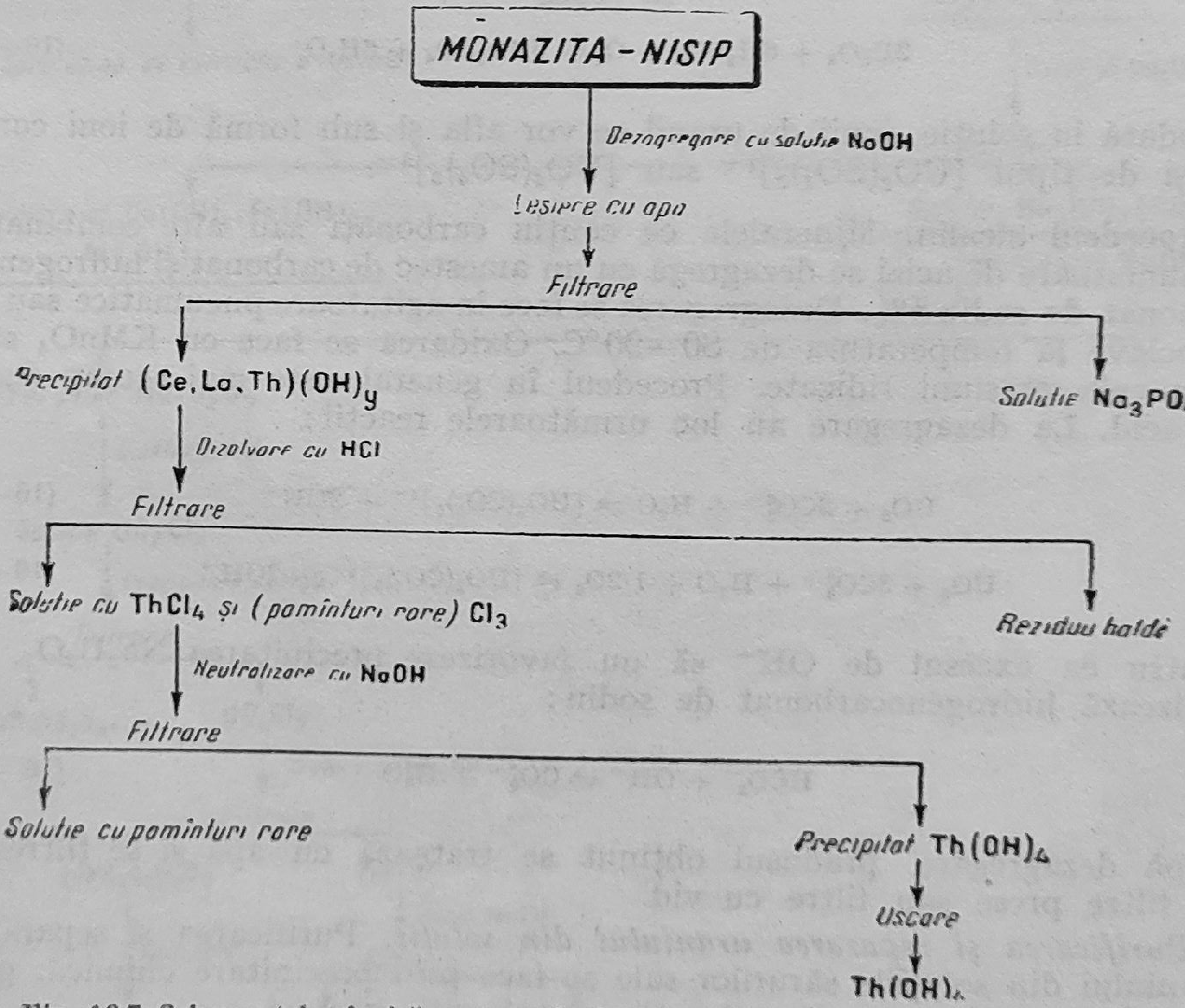

MONAZITA - NISIP
Dezagregare cu soluţie NaOH
Leşiere cu apă
Filtrare
Precipitat (Ce, La, Th)(OH)y
Soluţie Na3PO4
Dizolvare cu HCl
Filtrare
Soluţie cu ThCl4 şi (pămînturi rare) Cl3
Reziduu haldă
Neutralizare cu NaOH
Filtrare
Soluţie cu pămînturi rare
Precipitat Th(OH)4
Uscare
Th(OH)4

Fig. 16.7 Schema tehnologică a procedeului de dezagregare alcalină a monazitei.

Toriul metalic, se obține pe mai multe căi:
— reducerea halogenurilor cu Na, Mg sau Ca;
— reducerea ThO_2 cu Ca sau Mg;
— electroliza ignee a halogenurilor de Th la 500—1 000°C;
— descompunerea termică a ThI_4.

16.2.2.2. METODE DE OBȚINERE A URANIULUI

În funcție de compoziția chimică și de natura petrografică a minereurilor, se folosește procedeul acid sau alcalin de dezagregare.

Procedeul acid. După acest procedeu se prelucrează minereurile cu un conținut scăzut de carbonați. Dizolvarea se face prin tratare cu H_2SO_4 de concentrație variabilă în funcție de natura mineralului. Concentrația poate fi de 5—10% la mineralele ușor solubile și poate ajunge în unele cazuri la 96%. Dezagregarea se face în vase închise, lăsînd minereul să macereze în acid timp de 5—15 zile, apoi se tratează cu apă în agitatoare și se filtrează (fig. 16.8). Cînd minereurile conțin sulfuri, dizolvarea se face în prezență de oxidanți ca MnO_2 și HNO_3. În urma procesului de dezagregare cu H_2SO_4 se obține sulfatul de uranil:

$$UO_2 + H_2SO_4 + 1/2O_2 \rightleftharpoons UO_2SO_4 + H_2O \qquad (16-6)$$

$$2U_3O_8 + 6H_2SO_4 + O_2 \rightleftharpoons 6UO_2SO_4 + 6H_2O \qquad (16-7)$$

Totodată în soluție, ionii de uranil se vor afla și sub formă de ioni complecși de tipul $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ sau $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$.

Procedeul alcalin. Mineralele ce conțin carbonați sau alte combinații consumatoare de acizi se dezagregă cu un amestec de carbonat și hidrogenocarbonat de sodiu 5%. Dezagregarea se face în agitatoare pneumatice sau în autoclave la temperatura de 80—90°C. Oxidarea se face cu $KMnO_4$ sau cu aer la presiuni ridicate. Procedeul în general, este mai scump decît cel acid. La dezagregare au loc următoarele reacții:

$$UO_3 + 3CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons [UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 2OH^- \qquad (16-8)$$

$$UO_2 + 3CO_3^{2-} + H_2O + 1/2O_2 \rightleftharpoons [UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 2OH^- \qquad (16-9)$$

Pentru ca excesul de OH^- să nu favorizeze precipitarea $Na_2U_2O_7$, se utilizează hidrogenocarbonat de sodiu:

$$HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O \qquad (16-10)$$

După dezagregare, produsul obținut se tratează cu apă și se filtrează pe filtre prese sau filtre cu vid.

Purificarea și separarea uraniului din soluție. Purificarea și separarea uraniului din soluțiile sărurilor sale se face prin precipitare chimică, prin schimb de ioni sau prin extracție cu solvenți organici.

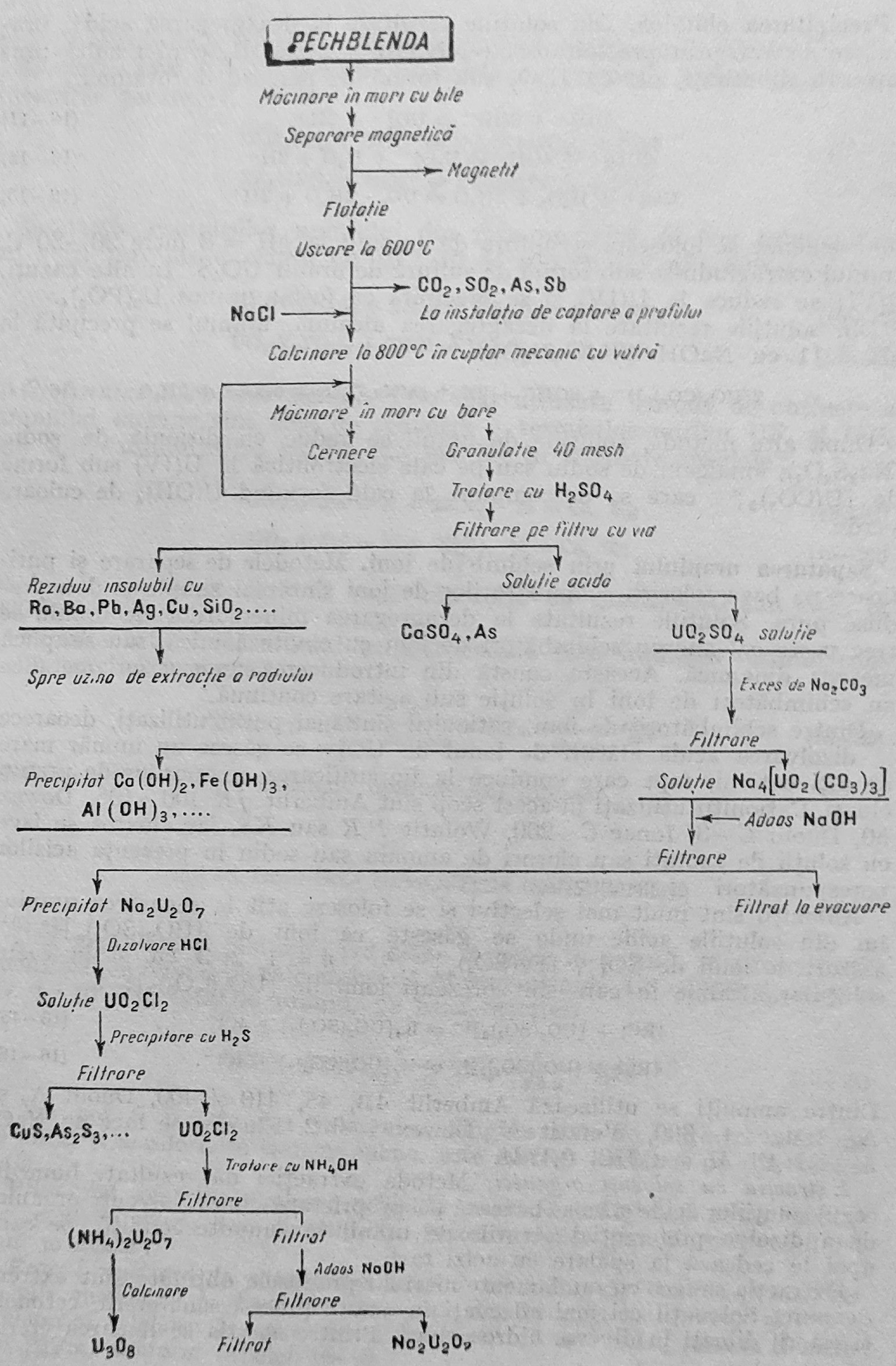

PECHBLENDA
Măcinare în mori cu bile
Separare magnetică
Magnetit
Flotație
Uscare la 600°C
CO_2, SO_2, As, Sb
La instalația de captare a prafului
NaCl
Calcinare la 800°C în cuptor mecanic cu vatră
Măcinare în mori cu bare
Cernere
Granulație 40 mesh
Tratare cu H_2SO_4
Filtrare pe filtru cu vid
Reziduu insolubil cu Ra, Ba, Pb, Ag, Cu, SiO_2....
Soluție acidă
$CaSO_4$, As
UO_2SO_4 soluție
Spre uzina de extracție a radiului
Exces de Na_2CO_3
Filtrare
Precipitat $Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, ...
Soluție $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$
Adaos NaOH
Filtrare
Precipitat $Na_2U_2O_7$
Filtrat la evacuare
Dizolvare HCl
Soluție UO_2Cl_2
Precipitare cu H_2S
Filtrare
CuS, As_2S_3, ...
UO_2Cl_2
Tratare cu NH_4OH
Filtrare
$(NH_4)_2U_2O_7$
Filtrat
Adaos NaOH
Calcinare
Filtrare
U_3O_8
Filtrat
$Na_2U_2O_7$

Fig. 16.8 Schema tehnologică de dezagregare acidă a pechblendei.

Precipitarea chimică. Din soluţiile rezultate la dezagregarea acidă, uraniul se separă prin precipitare cu NH_4OH sau NaOH, cînd rezultă uranaţi sau diuranaţi, ori cu H_2O_2 sub formă de peroxid de uraniu:

$$UO_2^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons UO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (16-11)$$

$$2UO_2^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons U_2O_7^{2-} + H_2O + 2H^+ \qquad (16-12)$$

$$UO_2^{2+} + H_2O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons UO_4 \cdot 2H_2O + 2H^+ \qquad (16-13)$$

De asemenea se foloseşte şi sulfura de amoniu la $pH = 8$ între 20–80°C, uraniul extrăgîndu-se sub formă de sulfură de uranil UO_2S. În alte cazuri, U(VI) se reduce la U(IV) şi se precipită ca fosfat uranos $U_3(PO_4)_4$.

Din soluţiile rezultate la dezagregarea alcalină, uraniul se precipită la $pH = 11$ cu NaOH ca $Na_2U_2O_7$:

$$2[UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 6OH^- + 2Na^+ \rightleftharpoons Na_2U_2O_7 + 6CO_3^{2-} + 3H_2O \qquad (16-14)$$

După alte metode, soluţiile de uranil se reduc cu ditionit de sodiu ($Na_2S_2O_4$), amalgam de sodiu sau pe cale electrolitică la U(IV) sub formă de $[U(CO_3)_5]^{6-}$ care se descompune la cald formînd $U(OH)_4$ de culoare verde.

Separarea uraniului prin schimb de ioni. Metodele de separare şi purificare pe baza folosirii schimbătorilor de ioni sînt mai simple şi dau produse pure. Soluţiile rezultate la dezagregarea minereurilor de uraniu se trec peste coloane cu schimbători de ioni cu o viteză mică, sau se aplică metoda dinamică. Aceasta constă din introducerea unor coşuri metalice cu schimbători de ioni în soluţie sub agitare continuă.

Dintre schimbătorii de ioni, cationiţii sînt mai puţin utilizaţi, deoarece la dizolvarea acidă alături de ionul de UO_2^{2+} se găsesc un număr mare de alţi cationi, fapt care conduce la impurificarea compuşilor de uraniu eluaţi. Cationiţii utilizaţi în acest scop sînt Amberlit *JR* 100–105, Dowex 50, Duolit *C*—3, Ionac *C*—200, Wofatit *P*,*K* sau *KS*, iar eluarea se face cu soluţii de azotaţi sau cloruri de amoniu sau sodiu în prezenţa acizilor corespunzători.

Anioniţii sînt mult mai selectivi şi se folosesc atît la separarea uraniului din soluţiile acide unde se găseşte ca ioni de $[UO_2(SO_4)_n]^{(2n-2)-}$ alături de ionii de SO_4^{2-}, $[Fe(SO_4)_n]^{(2n-2)-}$; $n = 1, 2, 3$ cît şi în cazul soluţiilor alcaline în care sînt prezenţi ionii de $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$:

$$4RCl + [UO_2(SO_4)_3]^{4-} \rightleftharpoons R_4[UO_2(SO_4)_3] + 4Cl^- \qquad (16-15)$$

$$4RCl + [UO_2(CO_3)_3]^{4-} \rightleftharpoons R_4[UO_2(CO_3)_3] + 4Cl^- \qquad (16-16)$$

Dintre anioniţi se utilizează Amberlit 4B, 45, 410 şi 400, Duolit A_2 şi A_3, Ionac *A*—300, Wofatit *N*, Dowex 1 şi 2. Eluarea se face cu NaCl *M*, NH_4Cl *M* sau HCl 0,1 *M*.

Extracţia cu solvenţi organici. Metoda extracţiei dă rezultate bune în cazul soluţiilor acide şi ea se bazează pe proprietatea unor solvenţi organici de a dizolva preferenţial sărurile de uranil în anumite condiţii, pe care apoi le cedează la spălare cu acizi tari.

Extracţia se face cu randamente mari iar produsele obţinute sînt extrem de pure. Solvenţii cei mai adecvaţi în aceste procese sînt eterii, cetonele şi esterii diluaţi în diverse hidrocarburi. Printre aceştia se remarcă eterul etilic, acidul dodecilfosforic (DDPA) acidul octilfosforic (OPPA), acidul octilortofosforic (OPA) şi alţii, procesele de extracţie avînd loc conform reacţiilor generale:

$$2RH_2PO_4 + UO_2^{2+} \rightleftharpoons UO_2(RHPO_4)_2 + 2H^+ \qquad (16-17)$$

$$2R_2HPO_4 + UO_2^{2+} \rightleftharpoons UO_2(R_2PO_4)_2 + 2H^+ \qquad (16-18)$$

Extracţia compuşilor uraniului din faza organică se face prin tratare cu acizi tari, de exemplu cu HCl 10 *M* sau cu HF 48—60%:

$$UO_2(RHPO_4)_2 + 2HCl \rightleftharpoons UO_2Cl_2 + 2RH_2PO_4 \qquad (16-19)$$

$$UO_2(R_2PO_4)_2 + 2HCl \rightleftharpoons UO_2Cl_2 + 2R_2HPO_4 \qquad (16-20)$$

Prepararea uraniului metalic. Cele mai utilizate metode de obţinere a uraniului metalic sînt cele de reducere a tetrahalogenurilor UF_4 şi UCl_4 sau a dioxidului UO_2 cu Na, Ca sau Mg în cuptoare speciale:

$$UX_4 + 2M = U + 2MX_2; \quad M = Ca, Mg \qquad (16-21)$$

$$UO_2 + 2M = U + 2MO; \quad M = Ca, Mg \qquad (16-22)$$

Reducerea se efectuează în vase căptuşite cu grafit, CaO sau CaF_2 la 800°C în vid.

Pe cale artificială, uraniul se sintetizează prin iradierea toriului conform reacţiei nucleare:

$$^{232}_{90}Th(n, \gamma)\ ^{233}_{90}Th \xrightarrow[23{,}5\ min]{\beta^-} {}^{233}_{91}Pa \xrightarrow[27{,}4\ d]{\beta^-} {}^{233}_{92}U \qquad (16-23)$$

cînd rezultă ^{233}U un excelent combustibil nuclear.

16.2.2.3. OBŢINEREA ELEMENTELOR TRANSURANIENE

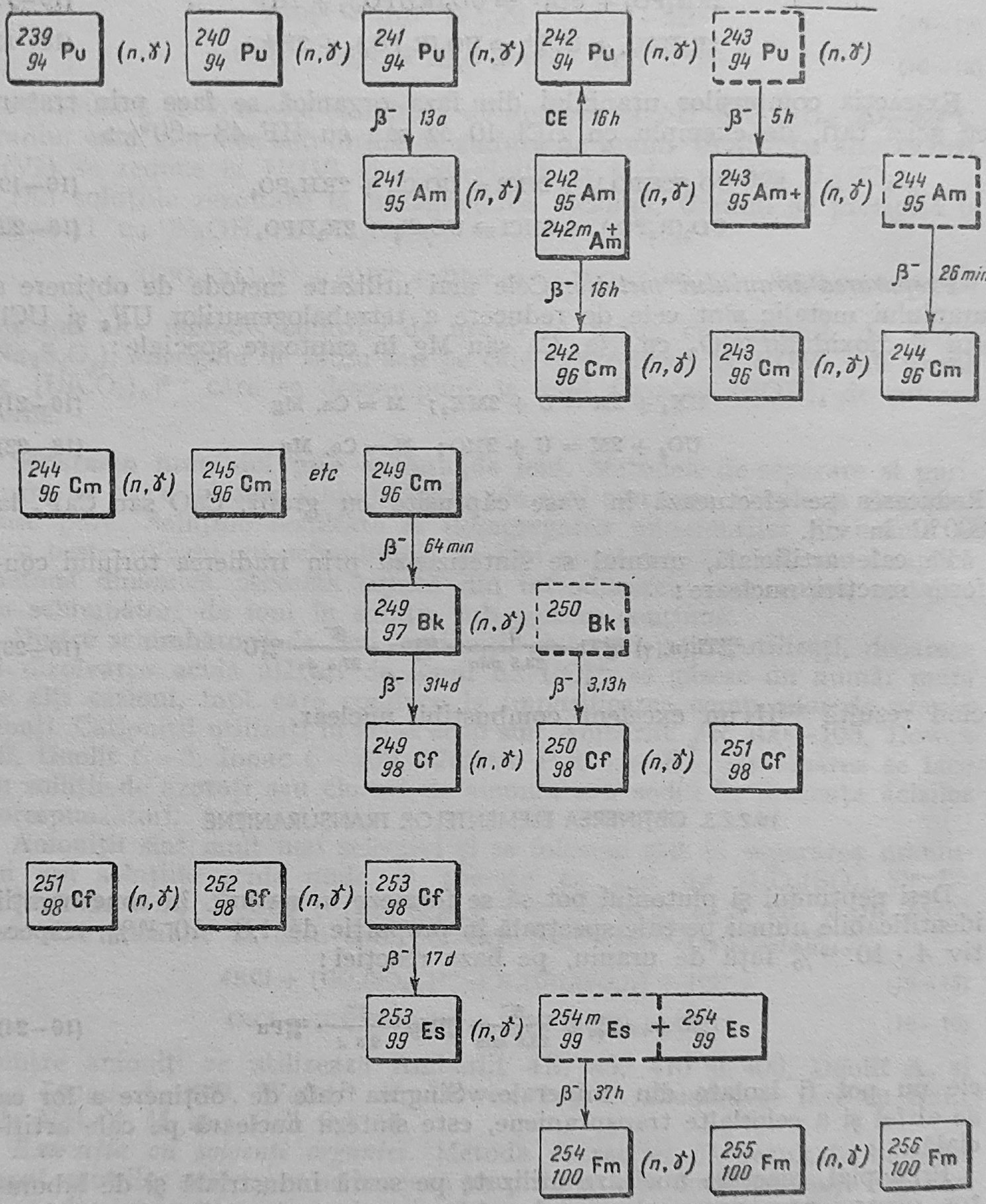
Deşi neptuniul şi plutoniul pot să se formeze în natură, în concentraţii identificabile numai pe cale spectrală în proporţie de $1{,}8 \cdot 10^{-10}$ %, respectiv $4 \cdot 10^{-10}$% faţă de uraniu, pe baza reacţiei:

$$^{238}_{92}U\ (n, \gamma)^{239}_{92}U \xrightarrow[23{,}5\ min]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2{,}3\ d]{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu \qquad (16-24)$$

ele nu pot fi izolate din minerale. Singura cale de obţinere a lor ca de altfel şi a celorlalte transuraniene, este sinteza nucleară pe cale artificială.

Principial, reacţiile nucleare utilizate pe scară industrială şi de laborator pentru prepararea elementelor transuraniene, pot fi grupate după cum urmează:

Reacţii nucleare de captură neutronică succesive, de tip (*n*, γ) ale ^{238}U în pila nucleară, pe baza cărora se produc în principal ^{239}Np şi ^{239}Pu precum şi celelalte transuraniene, în cantităţi mai mici, pînă la elementul $^{254}_{100}Fm$, conform tabelei 16—9.



239 94 Pu
(n,γ)
240 94 Pu
(n,γ)
241 94 Pu
(n,γ)
242 94 Pu
(n,γ)
243 94 Pu
(n,γ)
β⁻ 13a
CE 16h
β⁻ 5h
241 95 Am
(n,γ)
242 95 Am + 242m Am
(n,γ)
243 95 Am
(n,γ)
244 95 Am
β⁻ 16h
β⁻ 26 min
242 96 Cm
(n,γ)
243 96 Cm
(n,γ)
244 96 Cm
244 96 Cm
(n,γ)
245 96 Cm
etc
249 96 Cm
β⁻ 64 min
249 97 Bk
(n,γ)
250 Bk
β⁻ 314d
β⁻ 3,13h
249 98 Cf
(n,γ)
250 98 Cf
(n,γ)
251 98 Cf
251 98 Cf
(n,γ)
252 98 Cf
(n,γ)
253 98 Cf
β⁻ 17d
253 99 Es
(n,γ)
254m 99 Es + 254 99 Es
β⁻ 37h
254 100 Fm
(n,γ)
255 100 Fm
(n,γ)
256 100 Fm

Fig. 16.9 Schema reacţiilor de captură succesivă de tip (n, γ) ce au loc în pila nucleară cu uraniu.

Prin iradierea unor nuclee grele (^{238}U, ^{239}Pu, ^{241}Am, ^{242}Cm, ^{253}Es) cu nuclee de $^{4}_{2}He$ accelerate, rezultă elemente cu numere atomice mai mari cu două unități:

$$^{238}_{92}U + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{241}_{94}Pu + ^{1}_{0}n \tag{16—25}$$

$$^{239}_{94}Pu + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{242}_{96}Cm + ^{1}_{0}n \tag{16—26}$$

$$^{241}_{95}Am + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{243}_{97}Bk + 2^{1}_{0}n \tag{16—27}$$

$$^{242}_{96}Cm + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{244}_{98}Cf + 2^{1}_{0}n \tag{16—28}$$

$$^{253}_{99}Es + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{256}_{101}Md + ^{1}_{0}n \tag{16—29}$$

Actinidele grele, se obțin mai ales prin iradierea ^{238}U *cu ioni grei* de $(^{14}N)^{6+}$, $(^{16}O)^{6+}$, $(^{13}C)^{4+}$ și alții, conform reacțiilor:

$$^{238}_{92}U + ^{14}_{7}N \rightarrow ^{246}_{99}Es + 6^{1}_{0}n \tag{16—30}$$

$$^{238}_{92}U + ^{16}_{8}O \rightarrow ^{250}_{100}Fm + 4^{1}_{0}n \tag{16—31}$$

$$^{238}_{92}U + ^{22}_{10}Ne \rightarrow ^{256}_{101}Md + ^{1}_{1}H + 3^{1}_{0}n \tag{16—32}$$

În cazul elementelor 102 și 103 s-au utilizat ținte de Cm și Cf:

$$^{244}_{96}Cm + ^{13}_{6}C \rightarrow ^{253}_{102}No + 4^{1}_{0}n \tag{16—33}$$

$$^{250}_{98}Cf + ^{10}_{5}B \rightarrow ^{257}_{103}Lr + 3^{1}_{0}n. \tag{16—34}$$

În stare metalică, actinidele se obțin prin reducerea halogenurilor cu Ca sau Mg în vid, în creuzete de grafit, sau pe cale electrolitică. În particular, toriul se obține prin procedeul van Arkel (4.3.3) de disociere termică a ThI_4, iar uraniul prin reducerea UO_2 sau UF_4 cu calciu metalic (4.2.1.6).

16.2.3. ACTINIDELE UȘOARE (URANIDELE)

Proprietăți fizice. În stare metalică au culoare albă sau albă-cenușie strălucitoare, cu luciu argintiu, care devine neagră-gri-brună în stare pulverulentă. Toriul și uraniul cristalizează în rețele cubice, iar protactiniul în rețea hexagonală. La neptuniu se cunosc trei modificații (ortorombică, hexagonală, cubică) iar la plutoniu șase modificații aparținătoare sistemelor hexagonal și cubic.

Toriul și uraniul în stare pură sînt moi și se pot prelucra mecanic, fiind ductile și maleabile, asemănător cu platina. Protactiniul este fragil. Proprietățile mecanice se modifică sensibil în prezența impurităților și în urma prelucrărilor mecanice. Astfel, mici cantități de impurități, fac uraniul fragil, după cum uraniul forjat este dur iar cel recopt plastic și moale.

Punctele de topire au valori cuprinse între 637—1827 °C iar cele de fierbere între 2500—3530 °C. Sînt metale grele (11,7 — 19,7) toriul și americiul avînd densitățile comparabile cu a plumbului, iar uraniul, neptuniul și plutoniul cu a aurului (tabela 16—13). La temperaturi $<1,4\,°K$ toriul prezintă fenomenul de supraconductibilitate. *Toate actinidele sînt elemente radioactive avînd numeroși izotopi radioactivi naturali* (în cazul Th, Pa și U) *și artificiali* (tabela 16—14 și 16—15). ^{235}U, ^{233}U *(artificial) și* ^{239}Pu *au proprietatea de a fisiona.*

Tabela 16–13

Proprietățile fizice ale actinidelor ușoare

Elementul	*Raza ionică,* Å	*Densitatea,* g/cm^3	*Punctul de topire,* °C	*Punctul de fierbere,* °C	*Nr. izotopilor*		*Structura cristalină*	*Potențiale redox,* M/M^{3+}
					Naturali	*Artificiali*		
Th	1,79	11,71	1827	3530	6	6	Cubică	
Pa	1,63	15,37	1600	—	3	8	Hexagonală	
U	1,54	18,70	1133	3500	3	11	Cubică	−1,80
Np	1,55	19,50	637	—	—	14	α-Ortorombică, β-Ortogonal, γ-Cubică	−1,86
Pu	1,63	19,73	640	—	—	16	6-Modificații α-Ortorombică, δ-Cubică	−2,07
Am	1,73	11,70	830	2500	—	11		−2,32

Tabela 16–14

Izotopii radioactivi naturali ai Th, Pa, și U

Radioizotopul	*Timpul de înjumătățire, T*	*Tipul radiației*
RaAc(^{227}Th)	18,17 d	α
RaTh(^{228}Th)	1,91 a	α
Io(^{230}Th)	$8,3 \cdot 10^4$ a	α
UY(^{231}Th)	25,65 h	β$^-$, γ
^{232}Th	$1,4 \cdot 10^{10}$ a	α, γ
UX$_1$(^{234}Th)	24,1 d	β$^-$, γ
^{231}Pa	$3,43 \cdot 10^4$ a	α, β$^-$
UX$_2$(^{234m}Pa)	1,25 min	β$^-$, γ
UZ(^{234}Pa)	6,65 h	β$^-$, γ
UII(^{234}U)	$2,47 \cdot 10^5$ a	α, γ
UAc(^{235}U)	$7,13 \cdot 10^8$ a	α
UI(^{238}U)	$4,51 \cdot 10^9$ a	α, γ

Tabela 16—15

Principalii izotopi radioactivi artificiali ai actinidelor

Radio-izotopul	*Timpul de înjumătățire, T*	*Tipul radiației*	*Radioizotopul*	*Timpul de înjumătățire, T*	*Tipul radiației*
^{233}U	$1{,}62 \cdot 10^5$ a	α	^{249}Cf	470 a	α
^{239}Np	2,33 d	β^-, γ	^{246}Es	~1 min	α, K
^{239}Pu	24·360 a	α, γ	^{254}Es	320 d	α
^{241}Am	458,1 a	α, γ	^{250}Fm	2 h	α
^{242}Cm	162,5 d	α, γ	^{253}Fm	4,5 d	α, K
^{243}Bk	4,6 h	α, K, γ	^{256}Md	30 min	α
^{245}Bk	4,98 d	α, K, γ	$^{253(251)}No$	10 min	α
^{244}Cf	25 min	α, K	^{257}Lr	2 s	α

Proprietăți chimice. Din punct de vedere chimic, *toriul se aseamănă cu lantanidele și cu zirconiul*, iar *protactiniul este analog cu tantalul* de care se deosebește prin proprietățile bazice, precum și cu titanul și zirconiul. *Americiul, de asemenea reamintește lantanidele în special analogul său, europiul.*

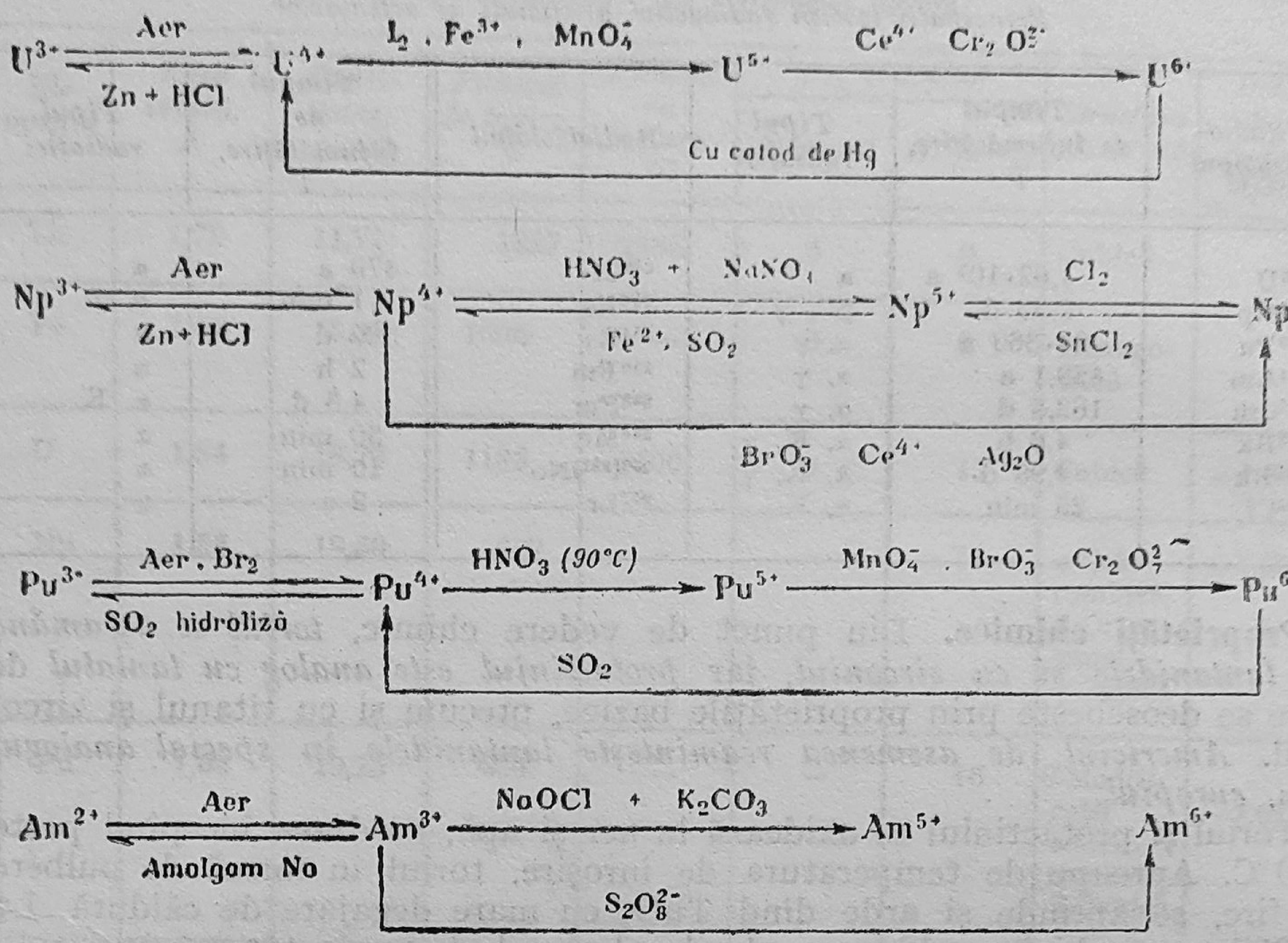
Toriul și protactiniul se oxidează în aer și apă, oxidarea începînd peste 250 °C. Aproape de temperatura de înroșire, toriul în formă de pulbere și fire, se aprinde și arde dînd ThO_2 cu mare degajare de căldură. La 500 °C se combină cu hidrogenul, clorul și sulful, iar la temperaturi ridicate cu carbonul și azotul dînd ThC_2 cu caracter ionic și Th_3N_4.

Uraniul este un metal foarte activ, descompunînd apa lent la temperatura ordinară și violent la 100 °C, cu degajare de hidrogen. Fiind puternic electropozitiv, reacționează aproape cu toate elementele. Se combină ușor cu oxigenul la 150 °C, se aprinde și arde dînd U_3O_8. Reacționează violent cu fluorul, se aprinde în clor la 180 °C și în brom la 210 °C iar cu iodul la 260 °C, trecînd în tetrahalogenurile respective. La 250 °C se combină cu sulful rezultînd US_2 și US_3 iar la 1250 °C cu azotul și hidrogenul formînd nitruri U_3N_4, UN, UN_2 și hidrura UH_3. Neptuniul și plutoniul de asemenea se transformă în nitruri NpN, PuN și carburi NpC, Np_2C_3, PuC, Pu_2C_3. Neptuniul absoarbe puternic hidrogenul chiar la 50 °C spre a forma NpH_3 și NpH_4. La fel se comportă și plutoniul și americiul cînd rezultă PuH_2, PuH_3, AmH_2. Chiar și Pa are un compus PaH_3 de culoare neagră.

Deoarece potențialul de oxidare al plutoniului diferă de cel al uraniului (tabela 16—16), aceasta permite ca în condiții adecvate să se oxideze sau să se reducă unul din cele două elemente, fiind posibilă separarea lor. Toriul nu se dizolvă în acizi diluați ci numai în HCl concentrat și apă regală dînd $ThCl_4$. Acidul azotic îl pasivizează. Uraniul metalic este atacat de HCl și H_2SO_4 care-l transformă în UCl_4 și $U(SO_4)_2$. Acidul azotic îl dizolvă cu formare de $UO_2(NO_3)_2$, dar nu-l pasivizează. Acidul acetic și alcaliile diluate nu au acțiune asupra uraniului. Din soluții, uraniul deplasează Sn, Cu, Ag, Au și Pt.

Toriul formează combinații stabile în starea de oxidare (IV), protactiniul în starea de oxidare (III)—(V), treapta pentavalentă fiind cea mai

Tabela 16—16



U^{3+}
Aer
Zn + HCl
U^{4+}
I_2, Fe^{3+}, MnO_4^-
U^{5+}
Ce^{4+} $Cr_2O_7^{2-}$
U^{6+}
Cu catod de Hg
Np^{3+}
Aer
Zn+HCl
Np^{4+}
HNO_3 + $NaNO_2$
Fe^{2+}, SO_2
Np^{5+}
Cl_2
$SnCl_2$
Np^{6+}
BrO_3^- Ce^{4+} Ag_2O
Pu^{3+}
Aer, Br_2
SO_2 hidroliză
Pu^{4+}
HNO_3 (90°C)
Pu^{5+}
MnO_4^-, BrO_3^- $Cr_2O_7^{2-}$
Pu^{6+}
SO_2
Am^{2+}
Aer
Amalgam Na
Am^{3+}
NaOCl + K_2CO_3
Am^{5+}
Am^{6+}
$S_2O_8^{2-}$

caracteristică. U, Np, Pu și Am funcționează în stările de oxidare (III)—(VI) cele mai importante fiind în starea de oxidare VI cu excepția americiului care preferă starea (III). În tabela 16—17 sînt trecute principalele combinații ale actinidelor.

Tabela 16—17

Structura unor compuși ai actinidelor cu elementele nemetalice

Elementul nemetalic	*Tipul de compus*	*Structura, (tipul de rețea)*	*Exemple*
H	AnH_2	Cubică (CaF_2)	ThH_2, PuH_2, AmH_2
	AnH_3	Cubică	UH_3, NpH_3, PuH_3
B	AnB_2	Hexagonală compactă (AlB_2)	UB_2
	AnB_4	Tetragonală	ThB_4, UB_4
	AnB_6	Cubică (CsCl)	ThB_6
	AnB_{12}	Cubică (NaCl)	UB_{12}
C	AnC	Cubică (NaCl)	ThC, UC
	AnC_2	Tetragonală (CaC_2)	ThC_2, UC_2, NpC_2
Si	$AnSi_2$	Hexagonală ($ThSi_2$)	$ThSi_2$, USi_2, $NpSi_2$, $PuSi_2$
	An_3Si	Tetragonală	U_3Si
	An_3Si_2	Tetragonală ($MoSi_2$)	Th_3Si_2
	An_2Si_3	Hexagonală (AlB_2)	Pu_2Si_3
N	AnN	Cubică (NaCl)	UN, NpN
	AnN_2	Cubică (CaF_2)	UN_2

Tabdla 16–17 *(continuare)*

Elementul nemetalic	*Tipul de compus*	*Structura, (tipul de rețea)*	*Exemple*
P	AnP	Cubică (NaCl)	ThP, UP
	An_3P_4	Specială Th_3P_4	Th_3P_4, U_3P_4
As	An_3As_4	Specială Th_3P_4	Th_3As_4, U_3As_4
Sb	An_3Sb_4	Specială Th_3P_4	U_3Sb_4
O	AnO	Cubică (NaCl)	ThO, PaO, UO, NpO, PuO, AmO
	An_2O_3	Cubică (CaF_2) cu goluri octaedrice	Pu_2O_3, Am_2O_3, Cm_2O_3
	AnO_2	Cubică (CaF_2)	ThO_2, PaO_2, UO_2, NpO_2, PuO_2, AmO_2, CmO_2
	AnO_3	Cubică (ReO_3)	β-UO_3
		Trigonală	α-UO_3
	An_3O_8	Trigonală	U_3O_8
S	AnS	Cubică (NaCl)	ThS, US, PuS
		Hexagonală (NiAs)	US
	An_2S_3	Specială Th_3P_4 în lanțuri	Th_2S_3, U_2S_3, Np_2S_3, Pu_2S_3, Am_2S_3, Cf_2S_3
	AnS_2	Ortorombică ($PbCl_2$)	ThS_2, US_2
		Tetraedrică	US_2 (dimorf)
Se	AnSe	Cubică (NaCl)	ThSe
	An_2Se_3	Specială Th_3P_4	γ-Pu_2Se_3
Te	AnTe	Cubică (CsCl)	ThTe
	An_3Te_4	Specială Th_3P_4	U_3Te_4
F	AnF_3	Prismatic-trigonală	UF_3, AmF_3
	AnOF	Cubică (CaF_2)	PuOF, CfOF
	AnF_4	Antiprismatică	ThF_4, PaF_4, UF_4, NpF_4, AmF_4, CmF_4, BkF_4
	AnO_2F_2	Bipiramidal-hexagonală	UO_2F_2, NpO_2F_2
	AnF_6	Monoclină	UF_6, NpF_6, PuF_6
Cl	$AnCl_3$	Prismatic-trigonală (UCl_3)	UCl_3, $NpCl_3$, $PuCl_3$, $AmCl_3$
	AnOCl	Antiprismatică în straturi (PbFCl)	PuOCl, AmOCl, BkOCl, CfOCl, EsOCl
	$AnCl_4$	Dodecaedrică	$ThCl_4$, $PaCl_4$, UCl_4, $NpCl_4$,
Br	$AnBr_3$	Prismatic-trigonală (UCl_3)	UBr_3, $NpBr_3$, $BkBr_3$, $CfBr_3$
		Prismatic-trigonală ($PuBr_3$)	β-$NpBr_3$, $PuBr_3$, $AmBr_3$, $CmBr_3$
	AnOBr	Antiprismatică în straturi (PbFCl)	PuOBr, CmOBr, BkOBr, CfOBr
	$AnBr_4$	Dodecaedrică	$ThBr_4$, $PaBr_4$
I	AnI_3	Prismatic-trigonală ($PuBr_3$)	UI_3, NpI_3, PuI_3, AmI_3
	AnOI	Antiprismatică în straturi (PbFCl)	PuOI, BkOI, CfOI
	AnI_4	Antiprismatică în straturi	ThI_4, PaI_4

Combinații în starea de oxidare (III). *Combinațiile de U, Np și Pu trivalente, sînt foarte nestabile, oxidîndu-se repede în aer.* Ele există mai ales în soluții, pe care le colorează în roșu (U^{3+}), roz-purpuriu (Np^{3+}), respectiv albastru (Pu^{3+}) și se obțin prin reducerea celor tetravalente sau hexavalente (săruri de uranil, neptunil, plutonil).

Printre compușii cu nemetalele, avînd o stabilitate acceptabilă se numără: Pu_2O_3 cu structură cubică (rețea de tipul CaF_2), U_2S_3, Np_2S_3, Pu_2S_3 și

γ-Pu_2Se_3 cu structură de tipul Th_3P_4 și trihalogenurile AnX_3; X = Cl, Br, I cu structură prismatic trigonală, cel mai frecvent posedînd rețele de tipul $PuBr_3$. La plutoniu se cunosc și oxihalogenuri (PuOX) cu structură antiprismatică stratificată (PbFCl) în care X = Cl, Br, I și cubică (CaF_2) în cazul PuOF.

În opoziție cu acestea, combinațiile de Am(III) sînt cele mai stabile și caracteristice combinații ale elementului 95, reamintind lantanidele și în special omologul lor europiul. Compușii de Am(III) în soluții apoase au o culoare roz caracteristică, iar în mediu de agenți complexanți, formează ioni complecşi ca de exemplu: $[Am(C_2O_4)_2]^-$; $[Am(tart)_2]^-$; $[Am(SCN)_2]^+$; $[Am(SCN)_4]^-$; $[Am(cit)_2]^{3-}$, etc.

În stare solidă au fost preparate și studiate: Am_2O_3 cu simetrie cubică și rețea de tipul CaF_2 cu goluri octaedrice, Am_2S_3 cu structură specială de Th_3P_4, trihalogenurile corespunzătoare (AmF_3, $AmCl_3$-roză, $AmBr_3$-albă, AmI_3-galbenă) cu structură prismatic-trigonală cu rețea de tipul $PuBr_3$, precum și $Am(IO_3)_3$, $Am_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$ și altele.

Combinații în starea de oxidare (IV). Combinațiile în starea de oxidare (IV) *sînt caracteristice pentru Th,* ocupînd totodată un loc important și în chimia U, Np și Pu.

Dintre combinațiile toriului cu nemetalele, cele mai importante sînt: ThO_2 cubic cu rețea de tipul CaF_2, ThS_2 cu rețea ortorombică ($PbCl_2$), Th_3P_4 și Th_3As_4 cu rețea specială dodecaedrică întrepătrunsă de una octaedrică (Th_3P_4), precum și tetrahalogenurile, dintre care ThF_4 prezintă structură antiprismatică, $ThCl_4$ și $ThBr_4$ dodecaedrică, iar ThI_4, structură antiprismatică în lanțuri.

ThO_2 se obține prin calcinarea azotatului sau oxalatului la 750°C, a hidroxidului la 1050°C, ori prin oxidarea incandescentă a toriului metalic. Se prezintă sub formă de pulbere cristalină, albă, cu punct de topire 2800°C, higroscopică. Avînd proprietăți adsorbante se utilizează drept catalizator în procesele la care participă substanțe gazoase.

Tetrahalogenurile de toriu, rezultă direct din elemente, prin acțiunea acizilor corespunzători asupra ThO_2 sau a ThH_4. Cu excepția ThF_4, se dizolvă ușor în apă, hidrolizînd puternic cu formarea de oxihalogenuri ($ThOX_2$). Tetrafluorura de toriu fiind greu solubilă în apă se utilizează la determinarea cantitativă a toriului.

Reacționînd cu halogenurile alcaline, tetrahalogenurile de toriu, se transformă în săruri duble de tipul: $M^I[ThX_5]$ și $M^I_2[ThX_6]$; M^I = Na, K, Rb, Cs.

Cele mai importante săruri de toriu cu oxiacizii sînt: $Th(NO_3)_4$, $Th(SO_4)_2 \cdot 9\,H_2O$, $Th(C_2O_4)_2$, $Th(IO_3)_4$, etc. (tabela 16—18).

Azotatul de toriu $Th(NO_3)_4$ este o substanță albă, solubilă în apă (656 g/l la 20°C), capabil să cristalizeze cu șase molecule de apă $Th(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$ din soluții fierbinți. În stare anhidră, probabil are structură de chelat cu inele tetraatomice. Se dizolvă bine în solvenții organici cu oxigen, în cazul tributilfosfatului, formînd compusul: $Th(NO_3)_4 \cdot 2TBF$.

Sulfatul de toriu $Th(SO_4)_2$ cristalizează cu 4,6,8 sau 9 molecule de apă și formează săruri duble: $Th(SO_4)_2 \cdot 2M^I_2SO_4$; M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4, care hidrolizează ușor trecînd în sulfat bazic $ThOSO_4 \cdot 2H_2O$.

Oxalatul de toriu $Th(C_2O_4)_2$ se obține prin acțiunea ionului oxalic asupra soluțiilor de Th^{4+}, fiind foarte solubil în oxalat de amoniu, în urma unor

Tabela 16—18

Combinații de Th(IV)

Compusul	*Structura, aspectul*	*Culoarea, caracteristici generale*
ThO_2	Cubică (CaF_2)	Albă, higroscopic, $D = 9,19$, *p.t.* = 2800 °C, insolubil în apă, *p.f.* = 4400 °C
ThS_2	Ortorombică ($PbCl_2$)	Galben-brună, insolubil în apă, se descompune la cald
$ThF_4 \cdot 4H_2O$	Antiprismatică	Albă, insolubil în apă și HF
$ThCl_4$	Dodecaedrică	Albă, *p.t.* 820 °C, sublimează la 922 °C, delicvescent, solubil în apă
$ThBr_4$	Dodecaedrică	Albă-incolor, $D = 5,17$, sublimează la 610 °C solubil în apă
ThI_4	Antiprismatică în lanțuri	Albă, solubil în apă, se descompune la încălzire
$Th(NO_3)_4$	Plăci	Albă, delicvescent, solubil în apă, se descompune la încălzire
$Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$	Cristalin	Incolor, solubil în apă
$Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$	Monoclină	Albă, solubil în apă
$Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$	Cristalină	Albă, greu solubil în apă, solubil în acizi diluați, oxalat de amoniu
$Th(OH)_4$	Gelatinos	Albă, greu solubilă în apă, solubil în acizi diluați, oxalat amoniu, carbonați, se descompune la 470 °C
$Th_3(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$	Gelatinos	Albă, insolubil în apă și acizi

procese de complexare: $(NH_4)_4\ [Th(C_2O_4)_4]$; $(NH_4)_2\ [Th_2(C_2O_4)_5]$. Oxalații sînt descompuși de acizii minerali, iar la calcinare trec în ThO_2.

Carbonatul de amoniu și carbonații alcalini, precipită $Th(CO_3)_2$ și $ThOCO_3$, greu solubili în apă, solubili în exces de reactiv cu formare de tetrakis- și pentakis-carbonatoanioni: $[Th(CO_3)_4]^{4-}$; $[Th(CO_3)_5]^{6-}$.

Compușii de Pa(IV) se obțin prin reducerea celor pentavalenți. De exemplu, Pa_2O_5 se reduce cu hidrogen la 1550 °C la PaO_2 de culoare neagră, cu structură cubică (CaF_2), ușor solubil în HF, greu solubil în HCl și H_2SO_4. Din soluțiile ce conțin Pa^{4+}, precipită PaF_4 prin tratare cu fluoruri alcaline.

Compușii de U(IV), colorați în verde (tabela 16.19), puțin stabili în aer, se oxidează trecînd în compuși de uranil. Se obțin prin reducerea sărurilor de uranil în mediu acid, cu metale, hidrosulfit sau pe cale electrolitică.

Din multitudinea de compuși cu nemetalele în care uraniul se află în starea de oxidare IV amintim: UO_2 cubic cu rețea de tip CaF_2, US_2 dimorf ortorombic ($PbCl_2$) sau tetraedric, U_3P_4, U_3As_4, U_3Sb_4, U_3Te_4 cu rețele de tipul Th_3P_4, UF_4 antiprismatic, UCl_4 și UBr_4 cu structură dodecaedrică și UI_4 cu rețea antiprismatică în lanț.

Dioxidul de uraniu UO_2 se obține prin reducerea UO_4, UO_3 sau U_3O_8 fiind o substanță cristalină, colorată în negru-brun, solubilă în acizi, greu solubilă în apă și alcalii. Încălzit în atmosferă de oxigen trece în U_3O_8.

Tetrahalogenurile de uraniu UX_4, substanțe colorate în verde, se obțin prin tratarea uraniului metalic sau a dioxidului de uraniu cu acizi halogenați. În aer se oxidează la săruri de uranil UO_2X_2 iar în amestec cu halo-

Tabela 16–19

Combinații de U(IV)

Compusul	*Structura, aspectul*	*Culoarea, caracteristici generale*	*D* g/cm³	*p.t.* °C
UO_2	Cubică (CaF_2); Rombică	Brun-neagră, insolubil în apă, solubil în HNO_3	10,9	2176
UF_4	Antiprismatică	Plumburie, verde, insolubil în apă, solubil în acizi și baze		1000
UCl_4	Dodecaedrică (cubică)	Verde-închis, sublimează, delicvescent, solubil în apă rece, hidrolizează la cald	4,72	618
UBr_4	Dodecaedrică (cubică)	Brună, volatil, delicvescent, solubil în apă	4,84	
UI_4	Cristalin acicular	Neagră, solubil în apă	5,6	500
US_2	Tetragonală; Ortorombică ($PbCl_2$)	Cenușiu-neagră, se descompune în apă rece		1100
$U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Rombică	Verde, se descompune în apă		300 ($-4H_2O$)
$U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Monoclină	Verde, solubil în apă rece, se descompune la 90°C		

genurile alcaline, separă săruri duble de tipul $M^I_2UX_6$; $M^I = Na, K, \ldots$ cu rețea de tipul CaF_2 și $M^I_4UF_8$; $M^I = Li, NH_4$ cu structură antiprismatică.

Un loc important în chimia U(IV) îl ocupă sărurile cu oxiacizii: $U(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ cu structură antiprismatică, $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$, monoclin, $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, $U_3(PO_4)_4$, $U(HPO_4)_2$, etc. Totodată menționăm existența unui sulfat bazic de uraniu $U(OH)_2SO_4$ cu structură constînd din antiprisme dispuse în lanțuri și a hexamerului $U_6O_4(OH)_4(SO_4)_6$ conținînd un cation de tip cușcă $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ antiprismatic. Structură antiprismatică în lanțuri prezintă și compusul cu acidul acetic $[U(CH_3COO)_4]_n$. Cu acidul etilendiamino-tetraacetic, generează un chelat ce conține doi moli de apă $[U(EDTA)(H_2O)_2]$.

Combinațiile de Np(IV), stabile în soluții de HCl, $HClO_4$ și H_2SO_4, prezintă o culoare galben-verzuie. În timp sau la cald, ele se oxidează în aer rezultînd un amestec de compuși de Np(V) și Np(VI). În soluții azotice Np este prezent sub formă de ioni: $[NpNO_3]^{3+}$; $[Np(NO_3)_2]^{2+}$; $[Np(NO_3)_4]^0$, iar în mediu de HNO_3 10 *M*, predomină complexul $H_2[Np(NO_3)_6]$. Principalii compuși ai Np(IV) sînt: NpO_2 cubic (CaF_2), $Np(OH)_4$ verde, peroxidul $NpO_4 \cdot xH_2O$ izomorf cu cel de uraniu, NpF_4 și $(NH_4)_4NpF_8$ cu simetrie antiprismatică, $NpCl_4$ cu simetrie dodecaedrică, $Np(NO_3)_4 \cdot xH_2O$, $Np(ClO_4)_4 \cdot xH_2O$, $Np(SO_4)_2 \cdot xH_2O$, $Np(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ verde închis, și $Np_3(PO_4)_4 \cdot 2H_2O$ alb, ultimile două fiind greu solubile în apă.

Combinațiile de Pu(IV) în soluții de HNO_3 concentrat, sînt colorate în verde, iar în HNO_3 diluat în roșu-cafeniu sau verde-gălbui. Ele sînt cele mai stabile combinații ale plutoniului și se obțin prin oxidarea în aer a combinațiilor trivalente. În soluții acide, Pu^{4+} trece în ioni complecși, de exemplu:

$[PuF_5]^-$, $[Pu(SO_4)_3]^{2-}$, $[PuNO_3]^{3+}$, $[Pu(NO_3)_2]^{2+}$, $[Pu(NO_3)_3]^+$, $[Pu(NO_3)_5]^-$, $[Pu(NO_3)_6]^{2-}$, $[PuCl_2]^{2+}$, $[Pu(C_2O_4)]^{2+}$, $[Pu(C_2O_4)_3]^{2-}$, $[Pu(C_2O_4)_4]^{4-}$.

În soluţie, compuşii de Pu(IV) disproporţionează uşor, la $pH \sim 1$:

$$3Pu^{4+} \rightleftharpoons 2Pu^{3+} + Pu^{6+} \tag{16-35}$$

În cantităţi submicro formează radiocoloizi ce se adsorb uşor pe pereţii vaselor de sticlă.

Cele mai importante combinaţii ale Pu(IV) sînt: PuO_2 cubic cu reţea de tip CaF_2, pulbere cafenie, $Pu(OH)_4$ verde gelatinos, PuF_4 cărămiziu şi Li_4PuF_8 ambele substanţe cu simetrie antiprismatică, $Pu(IO_3)_4$ şi $Pu(acac)_4$ de asemenea cu simetrie antiprismatică, $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ şi altele.

Combinaţiile de Am(IV) au tendinţa de a hidroliza. AmO_2 cu structură cubică de tipul CaF_2 se obţine prin calcinarea compuşilor de Am(IV), fiind o pulbere neagră, greu solubilă în apă. AmF_4 şi $(NH_4)_4\,AmF_8$ au structură antiprismatică iar ortogermanatul $AmGeO_4$ şi ortosilicatul $AmSiO_4$ structura zirconului. Sub acţiunea 8-hidroxichinolinei formează un tetrakischelat neutru, octacoordinat.

Combinaţii în starea de oxidare (V). În starea de oxidare (V), combinaţiile *sînt caracteristice protactiniului şi neptuniului.*

Prin încălzirea Pa în oxigen sau calcinarea hidroxidului ori a oxalatului se obţine Pa_2O_5 solubil în HF şi H_2SO_4 concentrat, practic insolubil în apă, HCl şi HNO_3. Hidroxidul $Pa(OH)_5$ se formează prin acţiunea amoniacului asupra soluţiilor conţinînd ioni de Pa^{5+}. Prin dizolvarea Pa_2O_5 în HF rezultă PaF_5 care în prezenţă de KF cristalizează sub formă de K_2PaF_7, Se cunosc $PaCl_5$, $PaBr_5$ şi PaI_5. În soluţii aceştia hidrolizează cu uşurinţă trecînd în oxihalogenuri $(PaOX_3)$;

$PaOCl_3$ a fost cea mai studiată. În mediu de acid citric şi tartric rezultă complecşi uşor solubili.

Combinaţiile de Np(V) se dovedesc stabile numai în soluţii concentrate de HCl sau HNO_3, în mediu de H_2SO_4 manifestînd proprietatea de a disproporţiona trecînd în compuşi de Np(IV) şi Np(VI). În mediu de HCl şi H_2SO_4 soluţiile de Np^{5+} prezintă o coloraţie albastră-verzuie. Ele se reduc uşor cu hidroxilamină, acid iodhidric, acid oxalic, etc., la treapta tetravalentă. Cei mai importanţi compuşi sînt NpF_5, Na_3NpF_8 (cu structură de tip fluorită) şi $NpCl_5$. Nu se cunosc derivaţii corespunzători cu brom şi iod. Compuşii de Np(V) trec cu uşurinţă în compuşi conţinînd ionul NpO_2^+, de exemplu: NpO_2Cl, NpO_2NO_3, $[NpO_2\,(C_2O_4)_2]^{3-}$ şi generează săruri tris-carbonato-neptunilice (V) de tipul: $M_5^I[NpO_2(CO_3)_3]$; $M^I = K,Cs$ cu structură bipiramidal-hexagonală.

Combinaţii în starea de oxidare (VI). Combinaţiile în starea de oxidare (VI) sînt *caracteristice pentru uraniu şi plutoniu,* ele putînd fi întîlnite şi la neptuniu şi americiu, sub formă de *ioni de uranil* UO_2^{2+}, ***neptunil*** NpO_2^{2+}, ***plutonil*** PuO_2^{2+} ***şi americil*** AmO_2^{2+}, ***care se comportă ca nişte ioni divalenţi.***

Compuşii de U(VI) sînt coloraţi în galben verzui, în soluţii acide găsindu-se mai ales sub formă de *ioni de uranil* UO_2^{2+} *hidrataţi*. În mediu alcalin formează săruri greu solubile de acid uranic, diuranaţi de forma $M_2^IU_2O_7$; $M^I = Na,NH_4$, etc. Dintre combinaţiile U(VI) (tabela 16.20), cele mai importante sînt:

— UO_3 care se obţine printr-o uşoară calcinare a sărurilor de uranil şi a peroxidului de uraniu. Este stabil sub formă de monohidrat $UO_3 \cdot H_2O$ pînă la 300 °C. Se prezintă în plăcuţe sau bastonaşe cu structură dimorfă,

Tabela 16–20

Combinații de U(VI)

Compusul	*Structura, aspectul*	*Culoarea, caracteristici generale*
UO_3	α-Trigonală β-Cubică (ReO_3)	Galben-roșie, solubil în acizi și hidroxizi, $D = 7{,}29$
$UO_4 \cdot 2H_2O$	Cristalin, pulverulent	Albă-gălbuie, se descompune la 115 °C
UF_6	Monoclină	Albă-gălbuie, sublimează la 56 °C, higroscopic, hidrolizează cu apa
UCl_6		Solubil în CCl_4 și alți solvenți organici, hidrolizează cu apa, $D = 3{,}36$ $p.t. = 177$ °C
UO_2F_2	Bipiramidă hexagonală	Lichid siropos, necristalizabil, hidrolizează ușor cu apa
UO_2Cl_2	Cristalină	Galbenă-deschis, delicvescent, solubil în apă rece, se descompune la cald
UO_2S	Tetragonală	Brun-neagră, se descompune la 40–50 °C, greu solubil în apă
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Rombică	Galbenă, delicvescent, puternic fluorescent, solubil în apă, se descompune la 100 °C, $D = 2{,}80$, $p.t. = 60{,}2$ °C
$UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$	Tetragonală	Plăci galbene, insolubile în apă
$UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$	Rombică	Galbenă-lămîie, se descompune la 100 °C solubil în apă, hidrolizează, $D = 3{,}28$
$UO_2(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Cristalină	Galbenă, delicvescent, se descompune la 110 °C
$UO_2(IO_4)_2$	Rombică	Galbenă, insolubil în HNO_3, se descompune la 250 °C
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Rombică	Galbenă, solubil în apă la 15 °C, $D = 2{,}89$
$K_4[UO_2(CO_3)_3]$	Bipiramidă hexagonală plană	Galbenă

cubică de tip ReO_3 sau trigonală, de culoare galben-aprins, solubil în acizi și hidroxizi alcalini;

— U_3O_8 uranatul de uran, cu structură trigonală, negru-verde este oxidul cel mai stabil al uraniului și se obține prin calcinarea majorității compușilor de uraniu la 700–1100 °C, mai ales a UO_3 și $(NH_4)_2U_2O_7$. Este solubil în HNO_4 și H_2SO_4 la fierbere;

— $UO_4 \cdot 2H_2O$ pulbere cristalină, alb-gălbuie, se obține prin acțiunea apei oxigenate asupra sărurilor de uranil la $pH = 0{,}5 \ldots 3{,}5$. Prin încălzire se descompune la 115 °C;

— UF_6 este o substanță alb-gălbuie, cu structură monoclină ce sublimează ușor la 56 °C, higroscopică și hidrolizabilă trecînd la UO_2F_2. Se obține din acțiunea fluorului asupra UF_4 sau a uraniului, în prezent cunoscîndu-se numeroase procedee (fig. 16.10). Fiind foarte volatilă și-a găsit aplicații în tehnica nucleară, cea mai importantă fiind separarea izotopului ^{235}U combustibil nuclear, de ^{238}U;

— UO_2X_2; $X = F, Cl, Br, I$ (halogenurile de uranil) se obțin prin tratarea UO_3 cu acizi halogenați sau prin hidroliza sărurilor de U(VI). Se prezintă sub formă de cristale galbene fluorescente, ușor solubile în apă, delicvescente, hidrolizabile, ce se descompun la cald. În prezența halo-

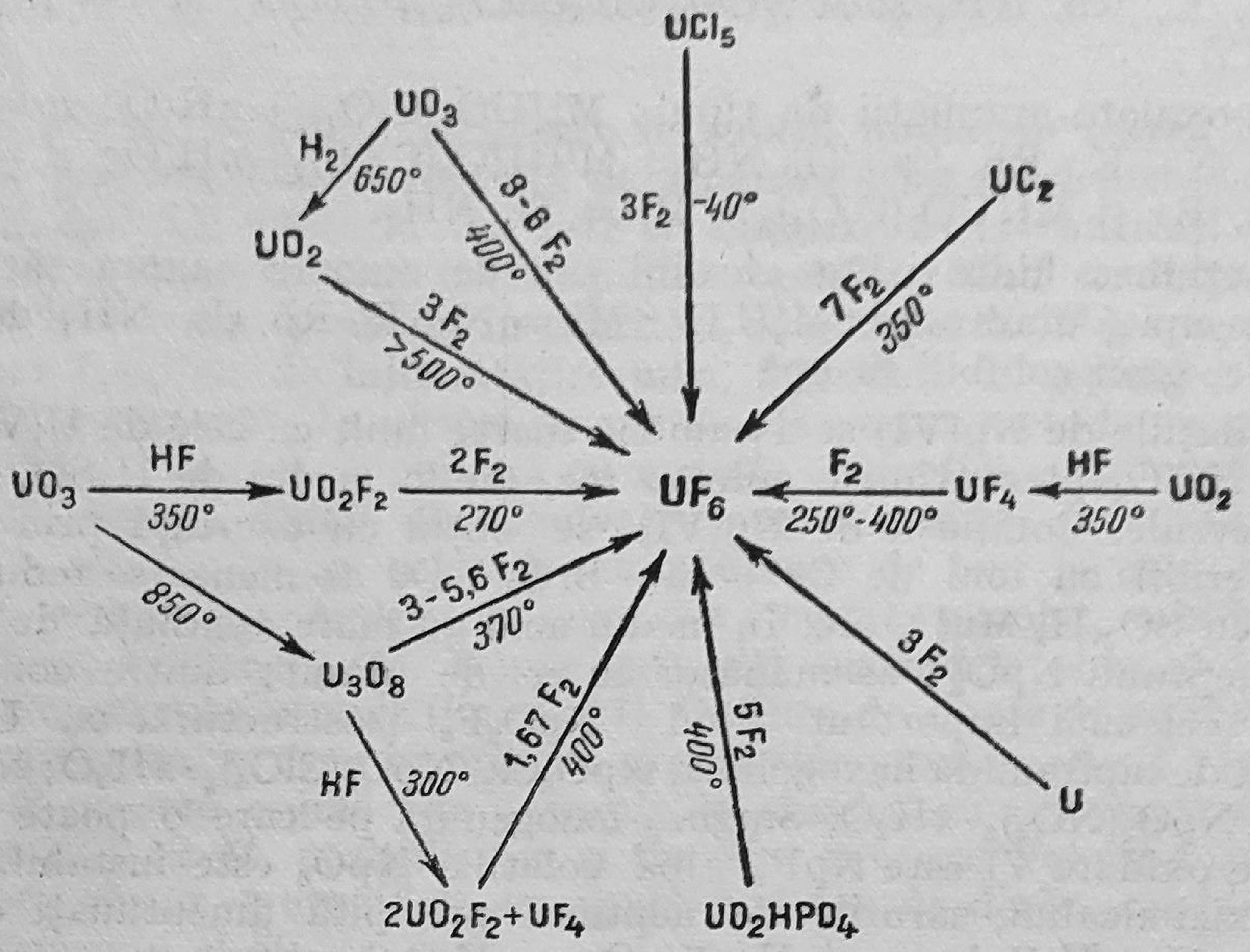


Fig. 16.10 Schema de obţinere a hexafluorurii de uraniu.

genurilor alcaline au tendinţa de a forma combinaţii complexe de tipul: $M_2^I[UO_2X_4]$, $M_3^I[UO_2X_5]$, $M_4^I[UO_2X_6]$; $M^I = Na, K, NH_4$;

— $UO_2(NO_3)_2$ se obţine prin dizolvarea oxizilor de uraniu, a hidroxidului sau uraniului metalic în HNO_3. Solubilitatea în apă este cuprinsă între 77,25—91,63% în domeniul de temperatură 70—184 °C. Din soluţii apoase cristalizează sub formă de hexahidrat. Soluţiile de azotat de uranil în apă sînt stabile pînă la 265 °C. Ca aspect, se prezintă sub formă de cristale tabulare, galben-lămîie, puternic fluorescente şi delicvescente, care se topesc la 60,2 °C. Se extrage în solvenţi organici, proprietate utilizată larg în tehnica nucleară la separarea lui din minereuri sau de produşii de fisiune, precum şi o pronunţată tendinţă de a forma tris-nitrato-complecşi de tipul: $M^I[UO_2(NO_3)_3]$; $M^I = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$ cu structură de bipiramidă hexagonală plană;

— $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ cristale rombice, de culoare galbenă-lămîie, solubile în apă. Soluţiile sale hidrolizează avînd un caracter acid. Se obţine prin dizolvarea hidroxidului de uraniu sau a oxizilor în H_2SO_4;

— $K_4[UO_2(CO_3)_3]$ galbenă cu structură de bipiramidă hexagonală plană, solubilă în apă, se obţine din acţiunea K_2CO_3 asupra sărurilor de uranil. Structură asemănătoare au şi complecşii de forma:

$$M_2^I[UO_2(CO_3)_2]\,;\; M^I = Na,\ K, \ldots \text{ şi } Ca[UO_2(CO_3)_2]\,;$$

Numeroşi liganzi oxigenaţi formează cu ionii de uranil chelaţi coordinînd prin intermediul atomilor de oxigen, cum sînt:

— acetilacetonaţii de uranil de tipul $M^I[UO_2(acac)_3]$; $M^I = K, NH_4$ cu octacoordinanţă bipiramidal-hexagonală;

— tris-chelaţii cu anionul acetic şi omologii săi, de asemenea cu coordinare hexagonal-bipiramidală aproape plană: $M^I[UO_2(CH_3COO)_3]$;

$M^I = Na$, K, Rb, NH_4 și $M^{II}[UO_2(CH_3COO)_3]_2 \cdot nH_2O$; $M^{II} =$ Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd ;

— tris-oxalato-uranilații de tipul: $M^I_2[UO_2(C_2O_4)_2] \cdot nH_2O$; $n = 2, 3, 4,$; $M^I =$ Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4 ; $M^{II}[UO_2(C_2O_4)_2] \cdot nH_2O$; $n = 4, 5, 6$; $M^{II} =$ Sr, Ba și $M^I_4[UO_2(C_2O_4)_3]$; $M^I =$ Tl, NH_4.

Prin acțiunea hidroxizilor alcalini sau de amoniu asupra sărurilor de uranil, precipită diuranații : $M^I_2U_2O_7$; $M^I =$ Na, K, Rb, Cs, NH_4 de culoare portocalie, greu solubili în apă.

Combinațiile de Np(VI) se aseamănă foarte mult cu cele de U(VI), în soluție de $HClO_4$ prezentînd o culoare roz, iar în mediu de H_2SO_4 sau HCl, galben-verzuie. Compușii de Np(VI) se obțin cu ușurință prin oxidarea celor inferiori cu ioni de Ce^{4+} sau BrO_3^-. De asemenea se reduc ușor la Np(III) cu SO_2,H_2,Mn^{2+}, etc. În mediu acid au mare tendință de a forma ioni de neptunil NpO_2^{2+} asemănător cu cei de uranil ; dintre compușii de neptunil cei mai importanți fiind: NpO_2F_2 izostructural cu UO_2F_2 cu structură de bipiramidă hexagonală, NpO_2Cl_2, $NpO_2(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$; $NpO_2SO_4 \cdot xH_2O$; $NpO_2(NO_3)_2 \cdot xH_2O$. Singura halogenură pe care o poate forma în starea de oxidare VI este NpF_6, albă volatilă. NpO_3 este instabil. Tratate cu hidroxizi alcalini, sărurile de neptunil precipită dineptunați cum sînt $(NH_4)_2Np_2O_7 \cdot xH_2O$ brun și $Na_2Np_2O_7$. $\cdot xH_2O$ brun-roșcat.

Cu anionul acetic formează tris-chelați cu coordinare hexagonal-bipiramidală aproape plană, de exemplu : $Na[NpO_2(CH_3COO)_3]$. Aceeași structură prezintă și tris-carbonato-neptunilatul-tetrapotasic : $K_4[NpO_2(CO_3)_3]$ și anionul tris-nitrato-neptunilic : $[NpO_2(NO_3)_3]^-$.

Combinațiile de Pu(VI) se obțin prin oxidarea energică a compușilor inferiori cu permanganat, bicromat sau persulfat, soluțiile lor fiind colorate în roz. În mediu acid formează ioni de plutonil PuO_2^{2+} asemănător cu cei de uranil și neptunil. Între *p*H 6—9 există sub formă de $PuO_2(OH)_2$. Dintre compușii de plutonil cei mai importanți sînt : PuO_2Cl_2, $PuO_2(NO_3)_2$, PuO_2SO_4, $PuO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$, și alții.

În general, ionul plutonil complexează anionii mai puternic decît uranilul. Dintre chelați amintim tris-acetato-plutonilatul de sodiu : $Na[PuO_2(CH_3COO)_3]$ și dioxalato-plutonilatul de bariu : $Ba[PuO_2(C_2O_4)_2] \cdot 8H_2O$ cu coordinare hexagonal-bipiramidală. O structură asemănătoare prezintă și dicarbonato-plutonilatul de potasiu : $\{K_2[PuO_2(CO_3)_2]\}_n$. În soluție s-au pus în evidență ioni, în care cationul plutonil leagă chelatic anioni de azotat și sulfat : $[PuO_2(NO_3)_3]^-$ $[PuO_2(SO_4)_3]^{4-}$; $[PuO_2(SO_4)_3]^{4-}$.

Prin tratarea compușilor de plutonil cu hidroxizi alcalini se obțin diplutonați, de exemplu : $Na_2Pu_2O_7$, $(NH_4)_2Pu_2O_7$, etc. Ionii de Hg^{2+} reduc Pu^{6+} la Pu^{4+} iar HBr sau SO_2 îi reduc la Pu^{3+}.

Compușii de Am(VI) rezultă prin oxidarea puternică a Am(III) cu persulfat de amoniu în soluții de HNO_3 0,2 *M* la 92 °C sau prin oxidarea electrolitică în mediu de $HClO_4$ 6*M*. Caracteristic pentru Am(VI) este formarea ionului de americil AmO_2^{2+}. Compușii de americil se pot extrage cu eter dietilic, metilizobutilcetonă și alți solvenți din soluții de HNO_3 diluat în prezență de salefianți. În soluții prezintă culoare galbenă și precipită prin adăugare de acetat de sodiu, sub formă de $Na[AmO_2(CH_3COO)_3]$ de culoare galbenă, cu structură de bipiramidă hexagonală plană. Structură asemănătoare prezintă și compusul $K_2[AmO_2(CO_3)_2]$.

16.2.4. ACTINIDELE GRELE, CURIDELE

Practic aceste elemente se găsesc în soluții numai în starea de oxidare (III), cea mai importantă metodă de separare a lor fiind metoda schimbătorilor de ioni. Cu excepția Cm care se sintetizează în cantități de ordinul miligramelor, celelalte sînt foarte puțin accesibile fiind studiate numai la nivelul indicatorilor, probabil în cantități de ordinul 10^{-18} g sau mai puțin. Din cauza timpilor de înjumătățire mici, metodele de separare trebuie să fie rapide și eficiente. În ultima vreme s-a dezvoltat metoda cromatografiei cu schimbători de ioni combinată cu metoda extracției cu solvenți organici. Principial, metoda constă din dizolvarea probei iradiate în HNO_3 sau HCl, adsorbția ionilor pe o coloană schimbătoare de ioni la cald, și eluarea selectivă cu agenți complexanți cum sînt: lactat, glicolat, α-hidroxiizobutirat, citrat, tiocianat, etc. De pe cationiți, actinidele eluează în ordinea inversă a numărului atomic (fig. 16.11). Ordinea de eluare de pe rășini schimbătoare anionice, se face în ordinea greutăților atomice. S-au găsit și abateri de la această regulă: de exemplu la eluarea cu un amestec de 20% etanol și HCl 12 *M*, pozițiile Am și Cm sînt inverse. Folosind tiocianat de amoniu ca eluent, lantanidele se separă mai repede decît actinidele, de pe rășină Dowex 1 și 50.

Extracția cu solvenți în general a fost utilizată mai puțin la separarea elementelor transplutoniene. Tenoiltrifluoracetona în benzen se folosește la $pH \sim 4{,}0$ Rezultate bune se obțin cu tributilfosfat în HCl 12 *M* sau HNO_3 5,6 *M*. Din soluțiile azotice actinidele se extrag cu tri-*n*-octilamină în xilen. În general soluțiile aminelor secundare și terțiare în xilen și sărurile cuaternare de amoniu extrag foarte bine anionii complecșilor tiocianați de actinide din soluțiile apoase.

Curiul se caracterizează ca și analogul său Gd printr-o singură stare de oxidare foarte stabilă Cm(III). În soluție este analog cu Am și lantanidele trivalente. Dintre compușii săi se cunosc mai bine: Cm_2O_3 cubic cu rețea de tipul CaF_2, CmF_3 incoloră, $CmBr_3$ cu rețea hexagonală stratificată de tipul $PuBr_3$, CmOBr antiprismatică (PbFCl) și altele. Studiul proprietăților soluțiilor de Cm(III) este mult îngreuiat din cauza emisiei de radiații α, care produc radioliza apei cu degajare de hidrogen, oxigen și formare de apă oxigenată. De aceea sub acțiunea propriilor radiații, soluțiile sărurilor de Cm se încălzesc apreciabil, se evaporă și stropesc, fiind necesar să se lucreze în nișe ermetic închise și cu haine de protecție. La întuneric, compușii de Cm luminează puternic putînd fi fotografiați. În soluții formează ioni cum sînt: $[Cm(SCN)_4]^-$; $[Cm(SO_4)_2]^-$, $[Cm(C_2O_4)_2]^-$, ect. Corespunzător stării de oxidare (IV) s-a sintetizat dioxidul CmO_2 cubic cu rețea de tipul CaF_2.

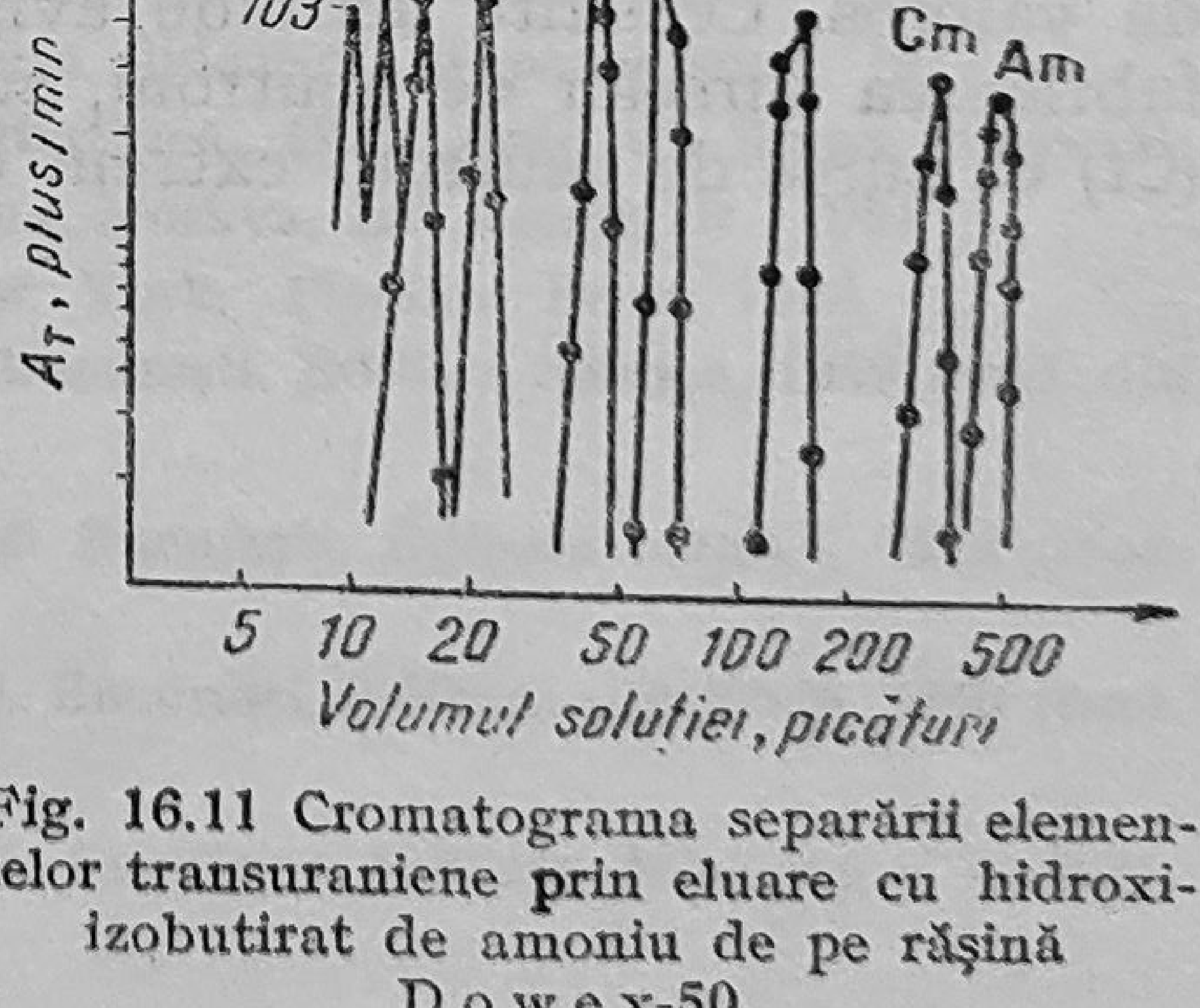


Fig. 16.11 Cromatograma separării elementelor transuraniene prin eluare cu hidroxiizobutirat de amoniu de pe rășină Dowex-50.

Berkeliul ca și terbiul formează în soluții apoase numai compuși tri- și tetravalenţi, cei mai stabili fiind compuşii trivalenţi capabili să coprecipite cu sărurile elementelor din grupa lantanidelor. Acidul azotic, bismutatul de sodiu, bicromatul şi bromatul de potasiu oxidează Bk la starea de oxidare (IV), putînd fi antrenat prin coprecipitare de către iodatul de Ce(IV) şi fosfatul de Zr(IV). Tratînd soluţiile citrice de Bk cu amalgam de litiu, se separă sub formă de amalgam de Bk. Oxiclorurile de tipul BkOX; X = = Cl, Br, I au structură antiprismatică stratificată (reţea tip PbFCl), iar $BkBr_3$ structură prismatic-trigonală cu reţea de tip UCl_3.

Deşi s-au obţinut microcantităţi de californiu, proprietăţile lui au fost puţin studiate. Experienţele efectuate recent, indică starea de oxidare (III) şi posibilitatea de-a funcţiona şi în treapta pentavalentă, ca urmare a stabilităţii ionului CfO_2^+.

Californiu-250 are masa critică de circa 1,5 g şi stă la baza celor mai puternice surse de neutroni. Element relativ volatil, Cf se poate separa uşor de uraniul metalic iradiat prin încălzire la 1200 °C în vid. Formează amalgame prin tratarea soluţiilor citrice de californiu cu amalgame de litiu. Această proprietate este utilizată la separarea lui de restul actinidelor. Oxiclorurile de tip CfOX; X = Cl, Br, I au structură antiprismatică (PbFCl), $CfBr_3$ este trigonal prismatică cu reţea de tip $PuBr_3$, iar Cf_2S_3 prezintă reţea specială de tip Th_3P_4.

Einsteinul a fost obţinut numai în cantităţi submicro şi probabil este ultimul element ce poate fi separat în macrocantităţi. Formează compuşi în starea de oxidare (III) ce coprecipită cu LaF_3 şi $La(OH)_3$. Nu se oxidează sub acţiunea persulfatului de amoniu. S-a stabilit că EsOCl are structură antiprismatică de tip PbFCl.

16.2.5. ACŢIUNE FIZIOLOGICĂ, ÎNTREBUINŢĂRI

Ionii actinidelor au acţiune toxică asupra organismului şi o dată introduşi în organism provoacă grave efecte biologice prin iradiere, care determină apariţia maladiei actinice.

Uraniul-235 şi plutoniul-239 constituie excelente materiale combustibile, utilizate în scopuri nucleare, în special în reactorii nucleari energetici sau reproductibili.

Toriul stă la baza sintezei uraniului-233 alt combustibil nuclear deosebit de valoros. Celelalte actinide avînd proprietăţi α-active se utilizează la fabricarea surselor de neutroni, surse de ionizare, etc, iar unele dintre ele (Cf) ca surse de neutroni extrem de puternice.

BIBLIOGRAFIE

1. **Amiel**, J. *Cours de chimie*. T. I, Paris, Dunod, 1969.
2. **Andrews**, D. H., **Kokes**, R. J. *Notions fondamentales de chimie*. Paris, Dunod, 1968.
3. **Bolgiu**, O. *Cristalografie*. Bucureşti, Editura tehnică, 1974.
4. **Brezeanu**, M., **Spacu**, P. *Chimia còmbinaţiilor complexe*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1969.
5. **Brezeanu**, M., **Spacu**, P. *Chimia combinaţiilor complexe*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1974.
6. **Casatchin**, A. G. *Procese şi aparate principale în tehnologia chimică*. Bucureşti, Editura tehnică, 1963 (trad. din limba rusă).
7. **Drăgulescu**, C., **Petrovici**, E. *Introducere în chimia anorganică modernă*. Timişoara, Editura Facla, 1973.
8. **Drăgulescu**, C., **Petrovici**, E. *Chimie structurală modernă. Chimia coordinaţiei 8*. Bucureşti, Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1977.
9. **Drimuş**, I. *Tehnologia metalelor neferoase*. Bucureşti, Editura tehnică, 1951.
10. **Feynman**, R. P. *Fizica modernă. Electromagnetismul. Structura materiei*. Bucureşti, Editura tehnică, 1970 (trad. din limba engleză).
11. **Gheorghiu**, C. *Aspecte noi în sinteza anorganică*. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971.
12. **Grinberg**, A. A. *Introducere în chimia combinaţiilor complexe*. Bucureşti, Editura tehnică, 1957.
13. **Haiduc**, I. *The Chemistry of Inorganic ring Systems*. T. I, II, London, New York, Sydney, Toronto, **Wiley**-Interscience, 1970.
14. **Haiduc**, I. *Chimia compuşilor metalorganici*. Bucureşti, Editura ştiinţifică, 1974.
15. **Haissinsky**, M. *La chimie nucléaire et ses applications*. Paris, Massons et Cie éditeurs, 1957.
16. **Heslop**, R. B. *Inorganic chemistry*, London, Elsevier Publishing Co., 1967.
17. **Homiacov**, V. G., **Maşoveţ**, V. P., **Cuzmin**, L. L. *Teknologia industriilor electrochimice*. Bucureşti, Editura tehnică, 1953. (trad. din limba rusă).
18. **Iovu**, M. *Industrii chimice*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1972.
19. **Julg**, A. *Chimie cuantică*. Bucureşti, Editura ştiinţifică, 1971, (trad. din limba franceză).
20. **Katz**, I. **Rabinowitch**, E. *Khimija urana*. Moskva, Izd. inostr. lit., 1954.
21. **Kirschner**, S. *Coordination chemistry*. New York, Plenum Press, 1969.
22. **Kisleakov**, I. P. *Metalurgia metalelor rare*. Bucureşti, Editura tehnică, 1959 (trad. din limba rusă).
23. **Kittel**, C. *Introducere în fizica corpului solid*. Bucureşti, Editura tehnică, 1972 (trad. din limba engleză).
24. **Korşak**, V. V. *Progrese în chimia polimerilor*. Bucureşti, Editura ştiinţifică, 1968 (trad. din limba rusă).
25. **Macarovici**, C. *Chimie anorganică. Metalele*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1972.

26. Macarovici, C., Macarovici, D. *Chimia oxizilor dubli şi utilizările lor*. Bucureşti, Editura Academiei R.S.R., 1975.
27. Madame Joliot-Curie. *Les radioéléments naturels*. Paris, Herman et Cie éditeurs, 1946.
28. Mahan, H. B. *Chimie*. Montréal-Paris, Edit. du renouveau pédagogique inc., 1970.
29. Marcu, Gh. *Chimia elementelor radioactive*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1971.
30. Mastacan, G., Ciocănel, L. *Studiul cristalelor cu raze X*. Bucureşti, Editura tehnică, 1962.
31. Negoiu, D. *Tratat de chimie anorganică*. Vol. I şi II, Bucureşti, Editura tehnică, 1972.
32. Negoiu, D. *Structura electronică a combinaţiilor complexe*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1974.
33. Nekrasov, B. V. *Curs de chimie generală*. Bucureşti, Editura tehnică, 1955, (trad. din limba rusă).
34. Neniţescu, C. D. *Chimie generală*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1972.
35. Oniciu, L. *Chimie fizică-electrochimie*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1974.
36. Orban, N. *Pigmenţi anorganici*, Bucureşti, Editura tehnică, 1974.
37. Ormont, B. F. *Structurî neorganiceskih veşestv*. Moskva, Gosud. izd. teh. teoret. lit., 1950.
38. Page, J. A., Robinson, E. A., Brereton, M. E. *Chimie. Principii şi experienţe*. Bucureşti, Editura tehnică, 1973, (trad. din limba engleză).
39. Pascal, P. *Nouveau traité de chimie minérale*. Paris, Masson, 1956—1964.
40. Pauling, L. *Chimie generală*. Bucureşti, Editura ştiinţifică, 1972.
41. Petersen, W. *La flotation*. Paris, Dunod, 1938.
42. Pozin, M. E. *Tehnologia sărurilor minerale*. Bucureşti, Editura tehnică, 1953 (trad. din limba rusă).
43. Přibl, R. *Complexonii în chimia analitică*. Bucureşti, Editura tehnică, 1961, (trad. din limba cehă).
44. Rawcliffe, C. T., Rawson, D. H. *Principles of inorganic and chemistry*. London, Heinemann educational books LTD, 1969.
45. Remy, H. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Bd. I—II, Leipzig, Akademische Verlagsesellschaft Geest Portig. K—G, 1959—1960.
46. Ripan, R., Ceteanu, I. *Chimia metalelor*, Vol. I şi II, Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1967—1969.
47. Seaborg, G., Katz, J. *Actinidî*. Moskva, Izd. inostr. lit., 1955.
48. Stanisav, C. *Chimia combinaţiilor complexe*. Cluj-Napoca, Univ. Babeş-Bolyai, 1975 (lito, uz intern).
49. Souchay, P. *Ions minéraux condensés*. Paris, Masson et Cie éditeurs, 1969.
50. Slavinski, M. P. *Proprietăţile fizico-chimice ale elementelor*. Bucureşti, Editura tehnică, 1955 (trad. din limba rusă).
51. Suren, C. *Materiale magnetice*. Bucureşti, Editura tehnică, 1974.
52. Trifonov, D. N. *Pămînturi rare*. Bucureşti, Editura ştiinţifică, 1963, (trad. din limba rusă).
53. Weast, R. *Handbook of Chemistry and Physics*. The Chemical Rubber Co., 1967.
54. Wells, A. F. *Structural inorgauic chemistry*. London, Oxford University. Press, 1962.

PRINCIPALELE CONSTANTE FIZICE FUNDAMENTALE

Viteza luminii în vid	$c = 2{,}997\,930 \cdot 10^{8}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$
Constanta lui Planck	$h = 6{,}625\,17 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$
	$h = 6{,}625\,17 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{erg \cdot s}$
Sarcina electronului	$e = 1{,}602\,10 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{C}$
	$e = 4{,}802\,86 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{u.e.s.}$
Numărul lui Avogadro	$N = 6{,}022\,94 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Constanta lui Boltzmann	$k = 1{,}380\,44 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$
	$k = 1{,}380\,44 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{erg \cdot grad^{-1}}$
Constanta lui Faraday	$F = 9{,}652\,1 \cdot 10^{4}\ \mathrm{C \cdot (echiv.\ g)^{-1}}$
	$F = 9{,}652\,1\ \mathrm{u.e.s.\ mol^{-1}}$
Constanta lui Rydberg	$R = 1{,}097\,373 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{m^{-1}}$
Constanta gazelor ideale	$R = 8{,}314\,4\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$
	$R = 8{,}314\,4 \cdot 10^{7}\ \mathrm{erg \cdot mol^{-1} \cdot grad^{-1}}$
	$R = 1{,}987\,2\ \mathrm{cal \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$
Magnetonul Bohr	$\mu_B = 9{,}273\,1 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{A \cdot m^2}$
	$\mu_B = 9{,}273\,1 \cdot 10^{-21}\ \mathrm{erg \cdot Gs^{-1}}$
Magnetonul nuclear	$\mu_n = 5{,}050\,38 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{erg \cdot Gs^{-1}}$
Masa de repaus a electronului	$m_e = 9{,}109\,84 \cdot 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
	$m_e = 0{,}510\,976\ \mathrm{MeV}$
Masa de repaus a protonului	$m_p = 1{,}672\,52 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
	$m_p = 9238{,}21\ \mathrm{MeV}$
Masa de repaus a neutronului	$m_n = 1{,}674\,82 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
	$m_n = 939{,}51\ \mathrm{MeV}$
Volumul unui mol de gaz ideal în condiții standard	$V_0 = 22{,}415\ \mathrm{m^3 . K . mol^{-1}}$
	$V_0 = 22{,}415\ \mathrm{l \cdot mol^{-1}}$

UNITĂȚI FIZICE

$0\,°\mathrm{K} = -273{,}15\,°\mathrm{C}$

$1\ \mathrm{eV} = 1{,}602\,10 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{ergi}$

$1\ \mathrm{eV} = 1{,}602\,10 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J}$

$1\ \mathrm{eV} = 3{,}826\,3 \cdot 10^{-20}\ \mathrm{cal}$

$1\ \mathrm{erg} = 6{,}242\,2 \cdot 10^{11}\ \mathrm{eV}$

$1\ \mathrm{erg} = 1{,}000\,0 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{J}$

$1\ \mathrm{erg} = 2{,}388\,4 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cal}$

$1\ \mathrm{J} = 6{,}242\,2 \cdot 10^{18}\ \mathrm{eV}$

$1\ \mathrm{J} = 1{,}000\,0 \cdot 10^{7}\ \mathrm{ergi}$

$1\ \mu\mathrm{m} = 1 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m}$

$1\ \mathrm{nm} = 1 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{m}$

$1\ \mathrm{Å} = 1 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}$

$1\ \mathrm{uX} = 1 \cdot 10^{-13}\ \mathrm{m}$

$1\ \mathrm{UAM} = 1{,}660\,32 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{kg}$

$1\ \mathrm{UAM} = 931{,}437\ \mathrm{MeV}$

$1\ \mathrm{MeV} = 1{,}602\,10 \cdot 10^{-13}\ \mathrm{J}$

$1\ \mathrm{barn} = 10^{-24}\ \mathrm{cm^2}$

$1\ \mathrm{Ci} = 3{,}700 \cdot 10^{10}\ \mathrm{s^{-1}}$

$1\ J = 2{,}388\,4 \cdot 10^{-1}$ cal
1 cal $= 2{,}613\,5 \cdot 10^{19}$ eV
1 cal $= 4{,}186\,8 \cdot 10^{7}$ ergi
1 cal $= 4{,}186\,8$ J

1 mCi $= 3{,}700 \cdot 10^{7}\ s^{-1}$
$1\ \mu$Ci $= 3{,}700 \cdot 10^{4}\ s^{-1}$
$1\ R = 2{,}579\,76 \cdot 10^{-4}\ C \cdot kg^{-1}$
$1\ R = 83{,}8\ erg \cdot g^{-1}$ aer

NUMERE

$\pi = 3{,}141\,592\,653\,6\ldots$
$e = 2{,}718\,281\,828\,5\ldots$
$\lg e = 0{,}434\,294\,482$
$\ln 2 = 0{,}693\,147\,192\,7$

Biblioteca de Chimie

Tabela maselor atomice relative (1975)
(în ordinea numerelor atomice)

Nr. atomic	*Element*	*Simbol*	*Masă atomică*	*Nr. atomic*	*Element*	*Simbol*	*Masă atomică*
1	Hidrogen	H	1,0079	54	Xenon	Xe	131,30
2	Heliu	He	4,00260	55	Cesiu	Cs	132,9054
3	Litiu	Li	6,94	56	Bariu	Ba	137,33
4	Beriliu	Be	9,01228	57	Lantan	La	138,965
5	Bor	B	10,811	58	Ceriu	Ce	140,12
6	Carbon	C	12,0111	59	Praseodim	Pr	140,9077
7	Azot	N	14,0067	60	Neodim	Nd	144,2
8	Oxigen	O	15,999	61	Prometiu	Pm	147
9	Fluor	F	18,998403	62	Samariu	Sm	150,4
10	Neon	Ne	20,17	63	Europiu	Eu	151,96
11	Sodiu	Na	22,9898	64	Gadoliniu	Gd	157,2
12	Magneziu	Mg	24,305	65	Terbiu	Tb	158,9254
13	Aluminiu	Al	26,9815	66	Disprosiu	Dy	162,5
14	Siliciu	Si	28,0855	67	Holmiu	Ho	164,9304
15	Fosfor	P	30,9776	68	Erbiu	Er	167,2
16	Sulf	S	32,06	69	Tuliu	Tm	168,9342
17	Clor	Cl	35,453	70	Yterbiu	Yb	173,0
18	Argon	Ar	39,94	71	Luteţiu	Lu	174,97
19	Potasiu	K	39,0983	72	Hafniu	Hf	178,4
20	Calciu	Ca	40,08	73	Tantal	Ta	180,947
21	Scandiu	Sc	44,9559	74	Wolfram	W	183,8
22	Titan	Ti	47,9	75	Reniu	Re	186,2
23	Vanadiu	V	50,941	76	Osmiu	Os	190,2
24	Crom	Cr	51,996	77	Iridiu	Ir	192,2
25	Mangan	Mn	54,9380	78	Platina	Pt	195,0
26	Fier	Fe	55,84	79	Aur	Au	196,965
27	Cobalt	Co	58,9332	80	Mercur	Hg	200,5
28	Nichel	Ni	58,7	81	Taliu	Tl	204,3
29	Cupru	Cu	63,54	82	Plumb	Pb	207,2
30	Zinc	Zn	65,38	83	Bismut	Bi	208,9804
31	Galiu	Ga	69,72	84	Poloniu	Po	[210]
32	Germaniu	Ge	72,5	85	Astatin	At	[210]
33	Arsen	As	74,9216	86	Radon	Rn	[222]
34	Seleniu	Se	78,9	87	Franciu	Fr	[223]
35	Brom	Br	79,904	88	Radiu	Ra	226,0254
36	Kripton	Kr	83,80	89	Actiniu	Ac	[227]
37	Rubidiu	Rb	85,467	90	Toriu	Th	232,0381
38	Stronţiu	Sr	87,62	91	Protactiniu	Pa	231,0359
39	Ytriu	Y	88,9059	92	Uraniu	U	238,029
40	Zirconiu	Zr	91,22	93	Neptuniu	Np	237,0482
41	Niobiu	Nb	92,9064	94	Plutoniu	Pu	[244]
42	Molibden	Mo	95,94	95	Americiu	Am	[243]
43	Techneţiu	Tc	98,9062	96	Curiu	Cm	[247]
44	Ruteniu	Ru	101,0	97	Berkeliu	Bk	[247]
45	Rodiu	Rh	102,9055	98	Californiu	Cf	[251]
46	Paladiu	Pd	106,4	99	Einsteiniu	Es	[254]
47	Argint	Ag	107,868	100	Fermin	Fm	[257]
48	Cadmiu	Cd	112,41	101	Mendeleeviu	Md	[258]
49	Indiu	In	114,82	102	Nobeliu	No	[259]
50	Staniu	Sn	118,6	103	Lawrenciu	Lr	[260]
51	Antimoniu	Sb	121,7	104	Elementul 104	?	[261]
52	Telur	Te	127,6	105	Elementul 105	?	[262]
53	Iod	I	126,9045	106	Elementul 106	?	[263]

Obs. Masele atomice în paranteză se referă la izotopul cu viaţa cea mai lungă

Configurația electronică a atomilor elementelor

Înveliș→ Simbol ↓	Z	Numărul și distribuția electronilor																		
		K	L		M			N				O				P				Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s
H	1	1																		
He	2	2																		
Li	3	2	1																	
Be	4	2	2																	
B	5	2	2	1																
C	6	2	2	2																
N	7	2	2	3																
O	8	2	2	4																
F	9	2	2	5																
Nc	10	2	2	6																
Na	11	2	2	6	1															
Mg	12	2	2	6	2															
Al	13	2	2	6	2	1														
Si	14	2	2	6	2	2														
P	15	2	2	6	2	3														
S	16	2	2	6	2	4														
Cl	17	2	2	6	2	5														
Ar	18	2	2	6	2	6														
K	19	2	2	6	2	6		1												
Ca	20	2	2	6	2	6		2												
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2												
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2												
V	23	2	2	6	2	6	3	2												
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1												
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2												
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2												
Co	27	2	2	6	2	6	7	2												
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2												
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1												
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2												
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1											
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2											
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3											
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4											
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5											
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6											
Rb	37	2	2	6	2	6	10	2	6			1								
Sr	38	2	2	6	2	6	10	2	6			2								
Y	39	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
Zr	40	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2								
Nb	41	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1								
Mo	42	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								
Te	43	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1								
Ru	44	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								
Rh	45	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								
Pd	46	2	2	6	2	6	10	2	6	10										
Ag	47	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								
Cd	48	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
In	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							
Sn	50	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2							
Sb	51	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3							
Te	52	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4							

(continuare)

Înveliș→ *Simbol* ↓	*Z*	*Numărul și distribuția electronilor*																		
		K	*L*		*M*			*N*				*O*				*P*				*Q*
		1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	5*f*	6*s*	6*p*	6*d*	6*f*	7*s*
I	53	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5							
Xe	54	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6							
Cs	55	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1				
Ba	56	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2				
La	57	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2				
Ce	58	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2				
Pr	59	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2				
Nd	60	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2				
Pm	61	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2				
Sm	62	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2				
Eu	63	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2				
Gd	64	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2				
Tb	65	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2				
Dy	66	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2				
Ho	67	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2				
Er	68	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2				
Tm	69	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2				
Yb	70	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2				
Lu	71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2				
Hf	72	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2				
Ta	73	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2				
W	74	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2				
Re	75	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2				
Os	76	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2				
Ir	77	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2				
Pt	78	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1				
Au	79	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1				
Hg	80	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2				
Tl	81	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1			
Pb	82	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2			
Bi	83	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3			
Po	84	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4			
At	85	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5			
Rn	86	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			
Fr	87	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			1
Ra	88	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			2
Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1		2
Th	90	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2		2
Pa	91	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1		2
U	92	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1		2
Np	93	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1		2
Pu	94	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6			2
Am	95	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6			2
Cm	96	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1		2
Bk	97	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1		2
Cf	98	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6			2
Es	99	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6			2
Fm	100	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6			2
Md	101	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6			2
No	102	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6			2
Lr	103	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1		2